

الکتروشیمی پیشرفته

علی اصغر سرابی

مهر ماه 1391

سیلابس

الکترولیت – تحرک یون ها – هدایت و هدایت الکترولیت ها- هدایت مولی و قانون کولراش (Kchlraush) عدد انتقال – اندازه گیری عدد انتقال و رابطه آنها با هدایت مخصوص- اثر متقابل یون ها و مولکول های حلال – اثر متقابل یون- یون – محلول های ایده آل و غیرایده آل و قدرت یونی

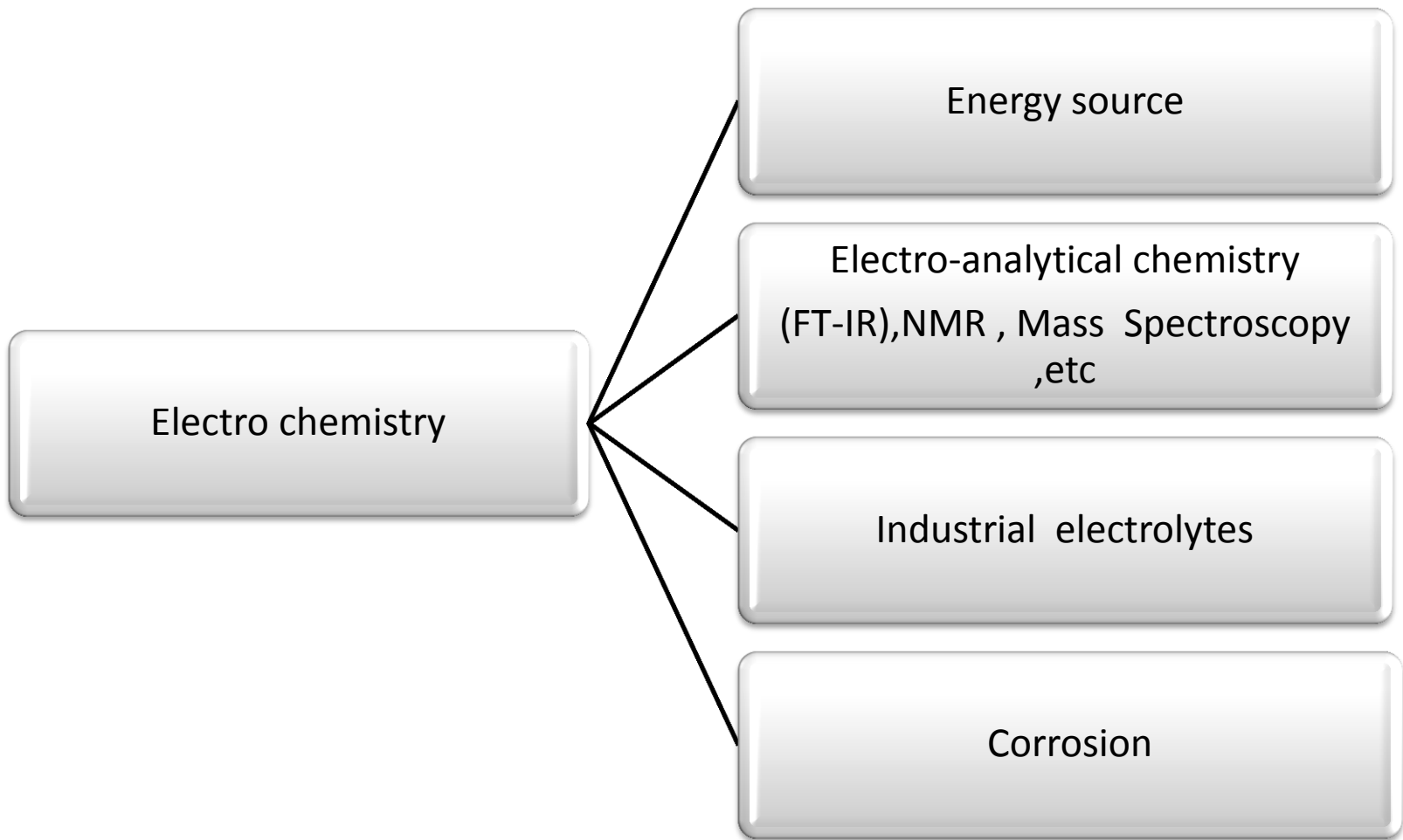
الکتروود – فصل مشترک الکتروود و الکترولیت- جذب سطحی – لایه چند گانه مدل های مختلف لایه دو گانه الکتریکی – تغییرات پتانسیل و غلظت در لایه دو گانه – مقاومت و خازن الکتروود – مدار مشابه – نقطه بار صفر – پتانسیل الکتروشیمیایی و پتانسیل الکتروود – سرعت انتقال بار الکتریکی

ادامه

- واکنش ها -** شدت جریان تبدالی - واکنش های آندیک و کاتدیک - پولاریزاسیون - الکتروود های قابل پولاریزه شدن و غیر قابل پولاریزه شدن - پولاریزاسیون های غلظتی و اهمی و روبرط تافل برای آنها - لایه دیفوزیونی نرنست و شدت جریان حدی - رابطه کلی باترولمر برای پتانسیل شدت جریان - اثر یون ها بر شدت جریان واکنش های الکتروودی
- کاربرد ها -** پوشش دهی فلرات - پوشش الکتروولس - رنگ ها - انودایز اینگ

References

- Modern electrochemistry Vol. I and II
Bockris J .OM and Reddy 1970
- Introduction to corrosion science
E.McCafferty , Springer 2010



We live in metal-based society

امروزه در دنیای صنعتی فلز نقش بسیار مهمی دارد.
فولاد بیشترین کاربرد را در سازه های فلزی دارد.

1. Bridges
2. Automobiles
3. Ships
4. Pipelines
5. Storage tanks

85 فلز در جدول مندلیف وجود دارد.

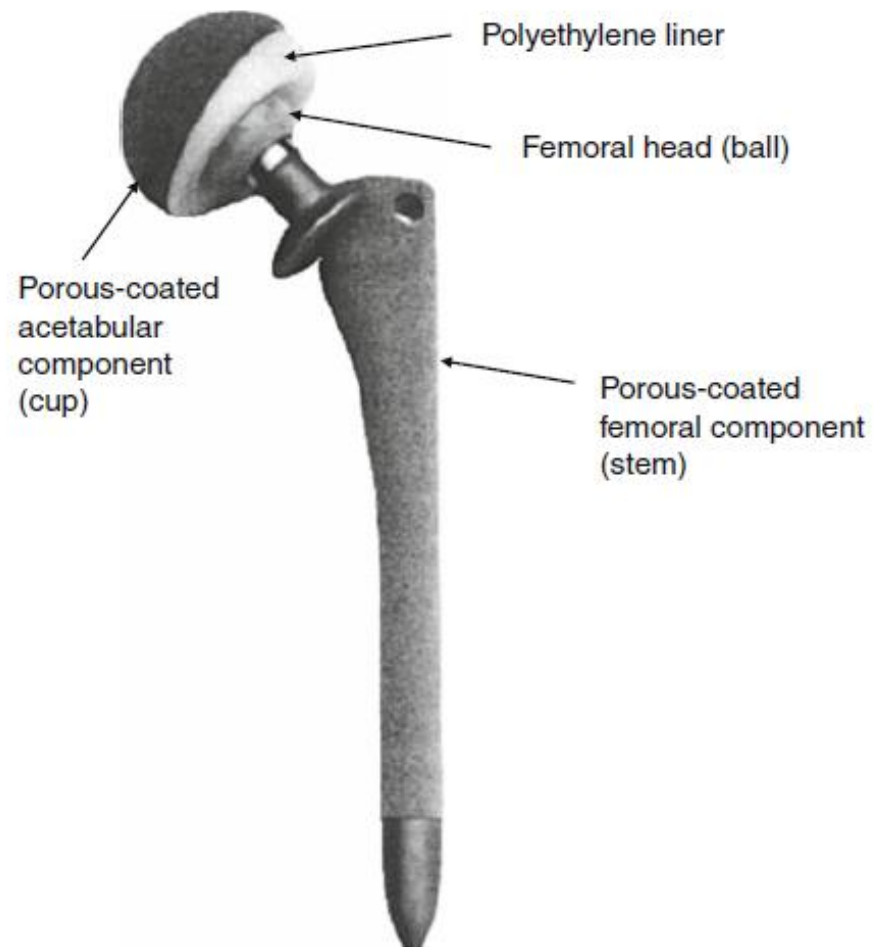
فلزات با سرعت های مختلف خورده می شوند.

-Aluminum and its alloys have variety of uses

Aircraft to canned food containers to electronic application

-Nickel , chromium for production of stainless steels.

Metals are used in a human body as hip replacement



An artificial hip used in hip-replacement surgery [1]. Titanium alloys or alloys of cobalt–chromium–molybdenum are currently used in artificial hips because these alloys resist corrosion in the human body.

Why Study corrosion

- 1) Human life and Safety
- 2) The Cost of Corrosion
- 3) The Conservation of Materials
- 4) Corrosion Is Inherently a Difficult Phenomenon to Understand

Human life and Safety

583,000 bridges

15% of these are structurally deficient due to corroded steel or steel reinforcement



Fig. 1.3 On December 15, 1967, the Silver Bridge connecting Ohio and West Virginia over the Ohio River collapsed, and 46 people lost their lives. The cause of the collapse was stress-corrosion cracking [3]

safety

- Corrosion of chromium to produce chromium ion
- The use of chromates as surface treatments to prevent corrosion

The Conservation of Materials

- خوردگی باعث از بین رفتن فلزات می شود.
- محصولات خوردگی در اثر تماس فلز با محیط خورنده حاصل می شود.
- پدیده خوردگی یک فرایند طبیعی است
- خوردگی یک عامل تاثیر گذار بر منابع طبیعی و محیط زیست است.



هزینه های خوردگی

-Direct cost

تعویض قطعات خورده شده مربوط به دستگاه ها و ماشین آلات

استفاده از آلیاژ های مقاوم به خوردگی

استفاده از پوشش ها یا بازدارنده ها

استفاده از روش حفاظت کاتدی و آندی

Indirect cost

- Loss of products due to leakage
- Loss of efficiency due to corrosion
- Loss of human lives due to explosion fire.
- Contamination of environments, toxic gas

Corrosion Is Inherently a Difficult Phenomenon
to Understand

%40

□ امتحان پایان ترم

%30

□ امتحان میان ترم

%20

□ تمرین ها

%10

□ سایر

What is corrosion

از بین رفتن یا تخریب مواد بعنوان مثال فلزات ،آلیاژ ها، پوشش هادر تماس با محیط خورنده در اثر واکنش های الکتروشیمیایی بر روی سطح فلز بیان می شود.

محیط خورنده: محلول های آبی- اتمسفر ، آب دریا ، محلول های اسیدی خوردگی اتمسفری در یک مقدار محدودی از الکتروولت رخ می دهد. الکتروولت می تواند خنثی یا کمی اسیدی باشد. ویژگی آن بوسیله ترکیب شیمیایی اتمسفر و خواص محصولات خوردگی شکل گرفته تحت تاثیر قرار می گیرد.

اصول شبیه بهم هستند.

Components of the atmosphere

- Relative humidity
- Temperature and moisture
- Amount of rainfall
- Dew formation
- Position of the exposed metal
- Sulfur dioxide content
- Hydrogen sulfide content
- Chloride content

What about other material

1. Plastic
2. Concrete
3. Wood
4. Ceramic
5. Composite material

تخریب مواد پلیمری

■ باد کردن

■ انحلال

■ گسستگی پیوند ها در اثر

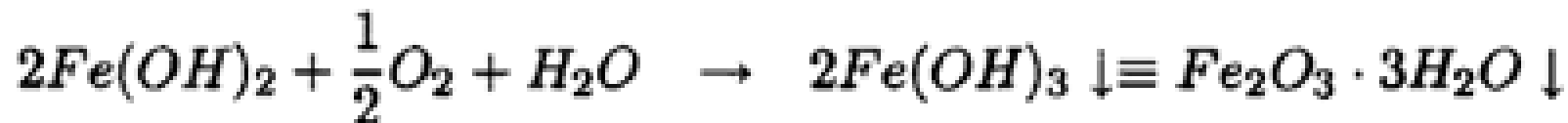
الف- واکنش شیمیایی

ب- حرارت

ج- تابش آفتاب

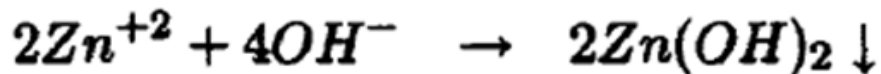
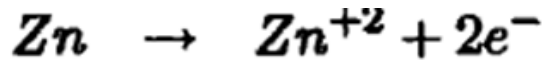
زنگ یا خوردگی

روی سطح فلز یک لایه از اکسید فلزی بصورت هیدراته تشکیل می شود، و این شروع خوردگی است که هزینه بسیار بالایی برای صنعت دارد.



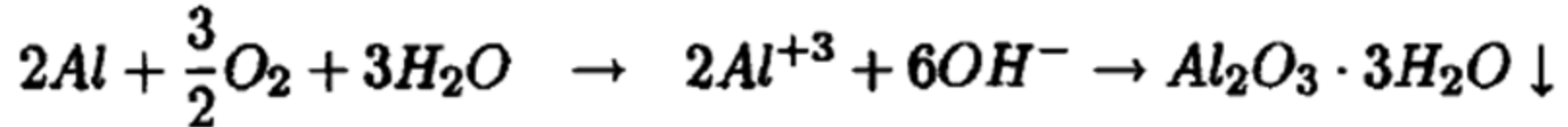
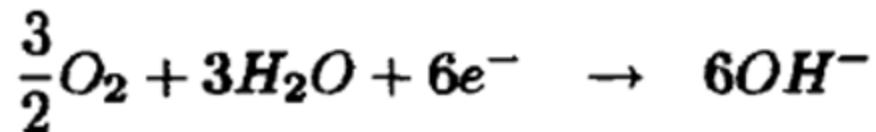
Non –Ferrous Metal

فلزات غیر آهنی مانند فلز روی ، آلومینیم و مس خورده می شوند.
بعنوان مثال بر روی فلز روی محصولات خوردگی سفید رنگ تشکیل
می شود (**White Rust**)



Condensation of moisture between stacked sheets will
lead to **white rusting**

Aluminium Substrate



Physical Process of Degradation

فلزات ممکن است از طریق فرآیند های فیزیکی تخریب شوند.

خوردگی توام با خستگی Corrosion Fatigue

شکست فلز در اثر تنشهای متناوب را خستگی بیان می کنند.

خوردگی فرسایشی Fretting Corrosion

این نوع خوردگی در محل های تماس بین دو فلز که تحت بار هستند در معرض ارتعاش و لغزش قرار دارند ، رخ می دهد.

خوردگی فرسایشی باعث از بین رفتن قطعات و تولید ذرات اکسیدی می شود.

این نوع خوردگی در اجزا موتور ها ، قطعات اتوموبیلها ، اجزایی که بیکدیگر پیچ شدند ، مشاهده می شود.

Corrosion based on electrochemical reactions



بررسی هدایت الکتریکی محلول ها، ترمودنیا میک و سنتیک ، سه

پارامتر مهم در علم الکتروشیمی است.

در فرآیند خوردگی دیدگاه ترمودنیا میک نشان می دهد که در یک شرایط خاص خوردگی اتفاق می افتد یا نه. یا از دیدگاه سنتیک می توان سرعت واکنش ها را در فرآیند خوردگی مطالعه کرد . سنتیک نشان می دهد که خوردگی با چه سرعتی انجام می شود.

کاربرد الکتروشیمی در الکترولیز صنعتی

- برای تهیه مواد شیمیایی مانند NaOH (سود) برای تهیه صابون استفاده می شود،
- از **کلرین** برای تهیه پلاستیک ها استفاده می شود.
- از **کلرات ها** برای تهیه مواد سفید کننده در صنایع کاغذ سازی استفاده می شود.
- آبکاری فلزات ، آبکاری پلاستیک ، پوششهای تبدیلی ، مانند **آنودایز انینگ** است.
- **Electro-coating** است.

چهار پارامتر اساس فرایند خوردگی یا سل الکتروشیمیایی را تشکیل می دهد این چهار پارامتر :

1-آند 2-کاتد 3-الکتروولت 4-اتصال الکتریکی

اگر بتوان هر کدام از این پارامترها را کنترل کرد تا حدودی می توان سرعت خوردگی را کاهش داد .

این سل از دو الکترود آند و کاتد که غوطه ور در یک

محلول هستند، تشکیل شده است

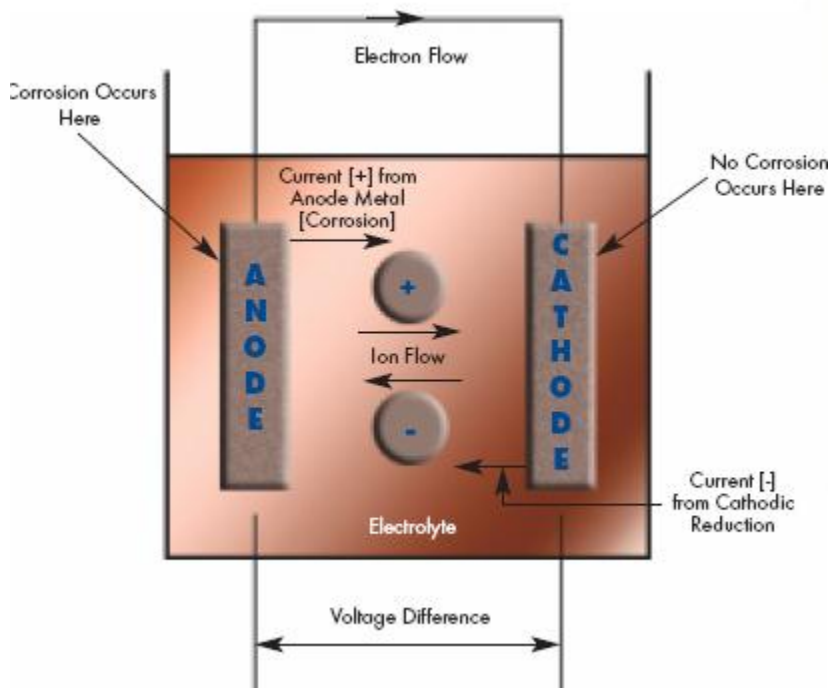
جریان الکتریکی در سل می تواند

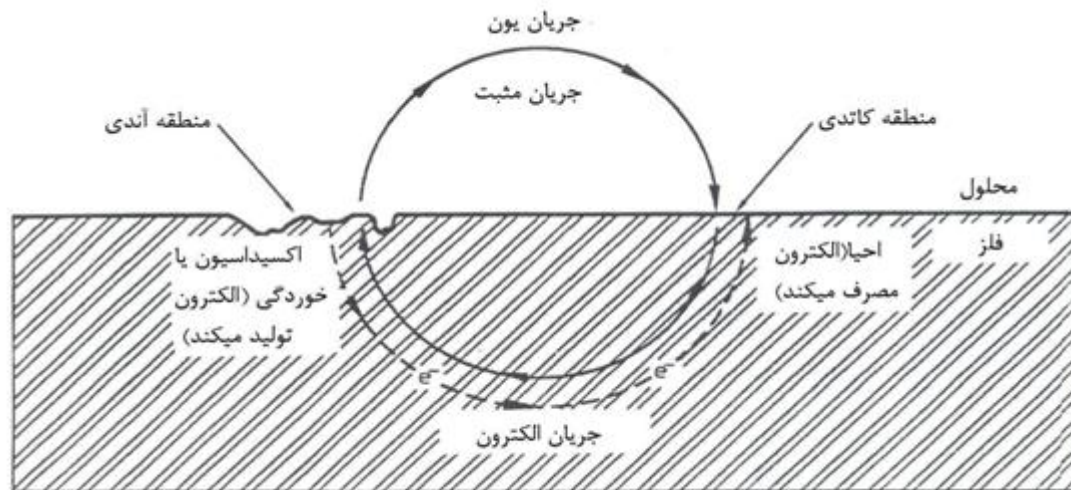
- خود به خود تولید شود

- استفاده از یک منبع تغذیه تولید شود.

یک جریان الکتریکی از محلول می تواند در امتداد

مسیر آند-محلول-کاتد-سیم-آند عبور کند.





شکل سطح یک فلز را نشان می‌دهد که الکترون‌ها در مناطق آندی (در اثر واکنش‌های اکسیداسیون) تولید شده و از طریق فلز به طرف مناطق کاتدی جریان می‌یابند و در آنجا مصرف می‌شوند (توسط واکنش‌های احیا).

اختلاف پتانسیل میان واکنش‌های آندی و کاتدی نیروی محرکه‌ای است که امکان انحلال فلز یا ادامه خوردگی را فراهم می‌کند. این مسئله که **تعداد کل الکترون‌های تولید شده به وسیله واکنش‌های اکسیداسیون باید با تعداد کل الکترون‌های مصرفی توسط واکنش‌های احیا برابر باشند**، از خصوصیات واکنش‌های الکتروشیمیایی می‌باشد.

اندازه جریانی که تحت یک اختلاف پتانسیل معین برقرار می‌شود به وسیله عناصر مقاومتی داخل سل تعیین می‌گردد. مقاومت بیشتر جریان کمتری را عبور می‌دهد.

پتانسیل (ولت)، جریان (آمپر) و مقاومت (اهم) پارامترهای اصلی هستند که خوردگی را کنترل می‌کنند.

واکنش های اکسیداسیون یا واکنش های آندی



- There is an increase in its oxidation no.
- There is a loss of electrons at anodic site



- There is charge transfer
- All anodic reactions are not corrosion reactions

Why

Corrosion is the simultaneous transfer of mass and charge across a metal- solution interface.

Cathodic reactions

در یک واکنش کاتدی

- There is a decrease in its oxidation number
- There is a gain of electrons at cathodic site

یکی از واکنش های احیاء ، واکنش احیاء هیدروژن است.

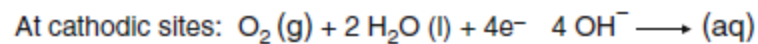
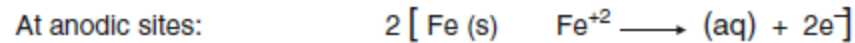
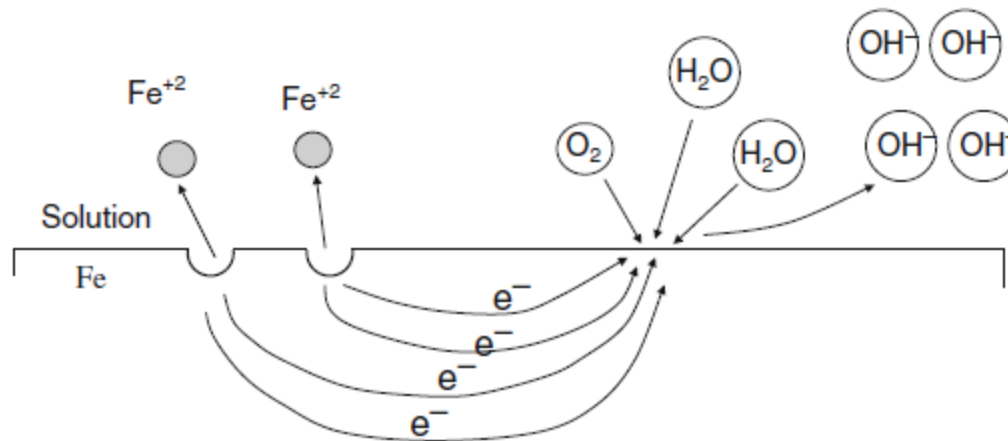


یون های هیدروژن با گرفتن الکترون های آزاد شده توسط فلز و تبدیل به هیدروژن می شوند.

در محلول های اسیدی واکنش غالب ، واکنش احیاء هیدروژن است.

واکنش کاتدی

واکنش احیاء اکسیژن است ، این واکنش در محلول های خنثی یا بازی غالب است.



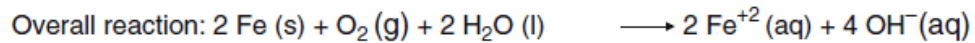
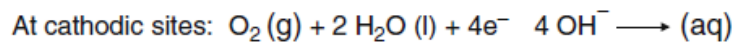
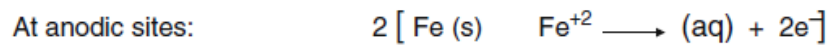
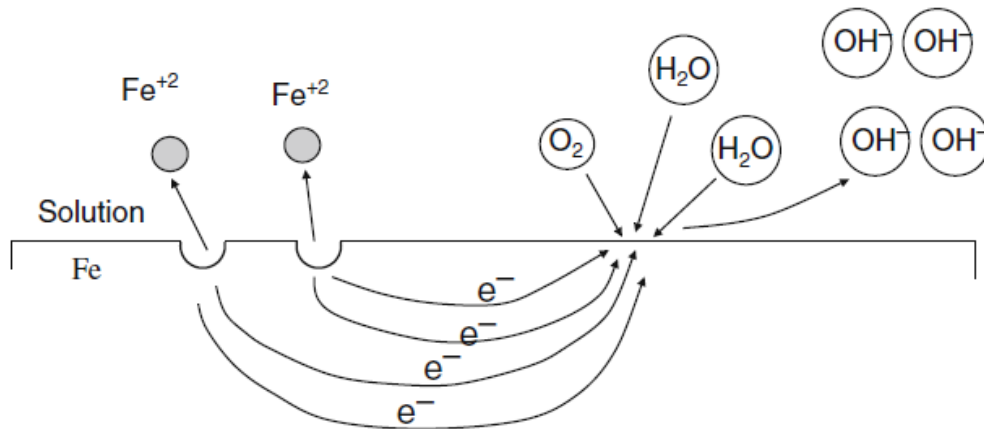
Reaction Type		Chemical Equation	E° (V)
Anodic Reaction		$\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$	-0.44
Cathodic Reactions	In Acid Solutions	$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	0.00
		$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1.23
	In Neutral or Alkaline Solutions	$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	-0.83
		$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$	+0.40

بنابراین ، زمانیکه فلز در تماس با یک محلول اسیدی است ، واکنش کلی ،
مجموع دو واکنش نیم سل خواهد بود .

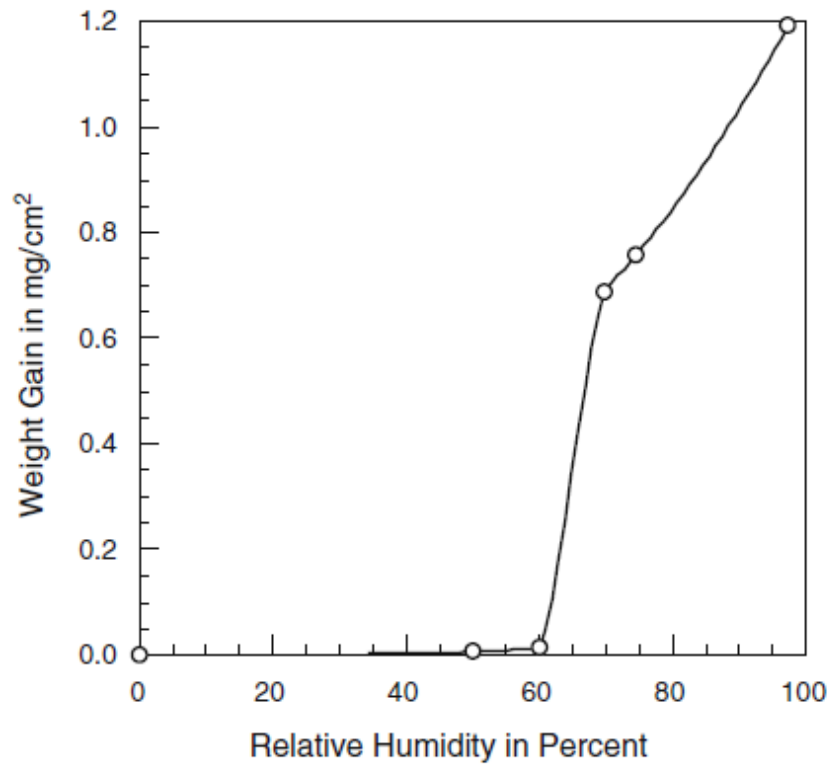
در اند واکنش آندی رخ می دهد در این واکنش ، اتم های آهن تشکیل آهن یون دو
ظرفیتی داده و 2 الکترون وارد واکنش می شود

یون هیدروژن (H^+) از محلول به سوی سطح فلز حرکت نموده و الکترون می گیرد
و به اتم هیدروژن تبدیل می شود. دو اتم هیدروژن به یکدیگر پیوسته و مولکول
گاز هیدروژن (H_2) را می دهند.
واکنش کلی





Coupled electrochemical reactions occurring at different sites on the same metal surface for iron in a neutral or a basic solution



Corrosion of iron in air containing 0.01% SO₂ after 55 days of exposure showing the effect of a critical relative humidity (approximately 60%).

مفاهيم اساسى و قوانين الكترولوشيمى

واکنش های الکتروشیمیایی در فصل مشترک فلز – محلول رخ می دهد و همراه با تبادل الکترون است

الکترودها - مواد رسانایی هستند که نقش گیرنده یا دهنده الکترون در زمان انجام واکنش دارند.

محلول شامل یون ها است و می تواند جریان الکتریکی را برقرار کند و الکتروولیت نامیده می شود.

انجام این واکنش ها در یک سل الکتروشیمیایی امکان دارد و هر سل از دو نیم سل تشکیل شده است.

- برای ارتباط بین این دو نیم سل و برقراری عبور جریان در سل، این دو فلز باید توسط یک سیم بهم متصل شوند.
- از پل نمکی یا یک غشاء برای تداوم جریان در سل استفاده می شود.
- بنابراین، در یک سل، عبور جریان در مدار خارجی بین دو فلز بصورت انتقال الکترون و در حد فاصل بین دو الکترولیت به صورت جابجایی یون ها از یک سل به سل دیگر انجام می شود.

استوکیومتری واکنش ها

یک واکنش زیر مانند الکترولیز محلول سولفات مس



این واکنش از دو نیم واکنش جزئی زیر:



واکنش اکسایش آب در آند

الکترون ها در واکنش توسط الکتروود ها تامین می شود.

بر اساس قوانین ترمودینامیک ، اگر یک واکنش الکتروشیمیایی بصورت خود به $\Delta G^0 < 0$ خودی رخ دهد ، همواره تغییرات انرژی آزاد منفی است

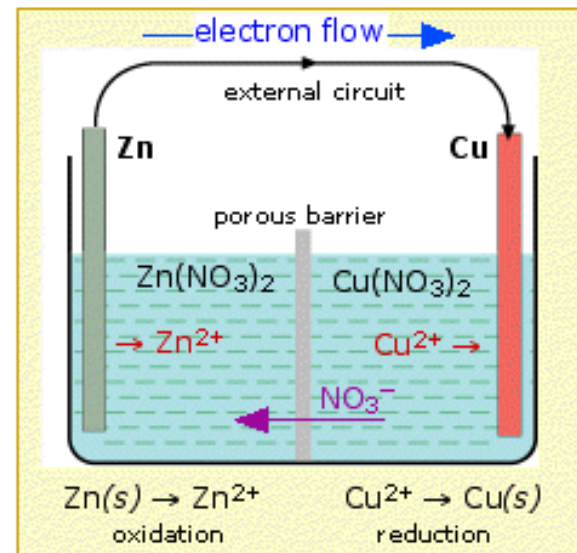
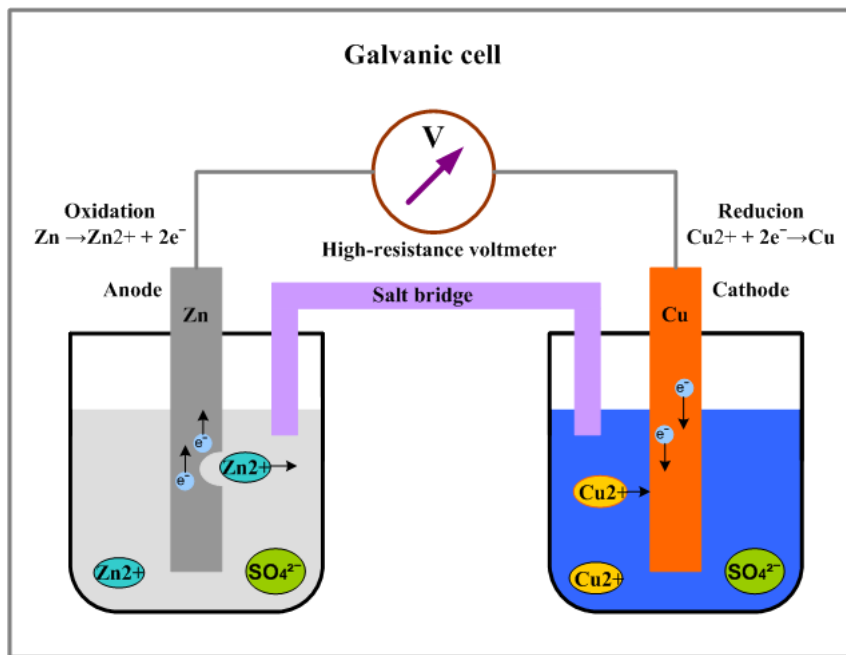
□ با مصرف انرژی شیمیایی ، انرژی الکتریکی تولید می شود مانند سل گالوانیکی

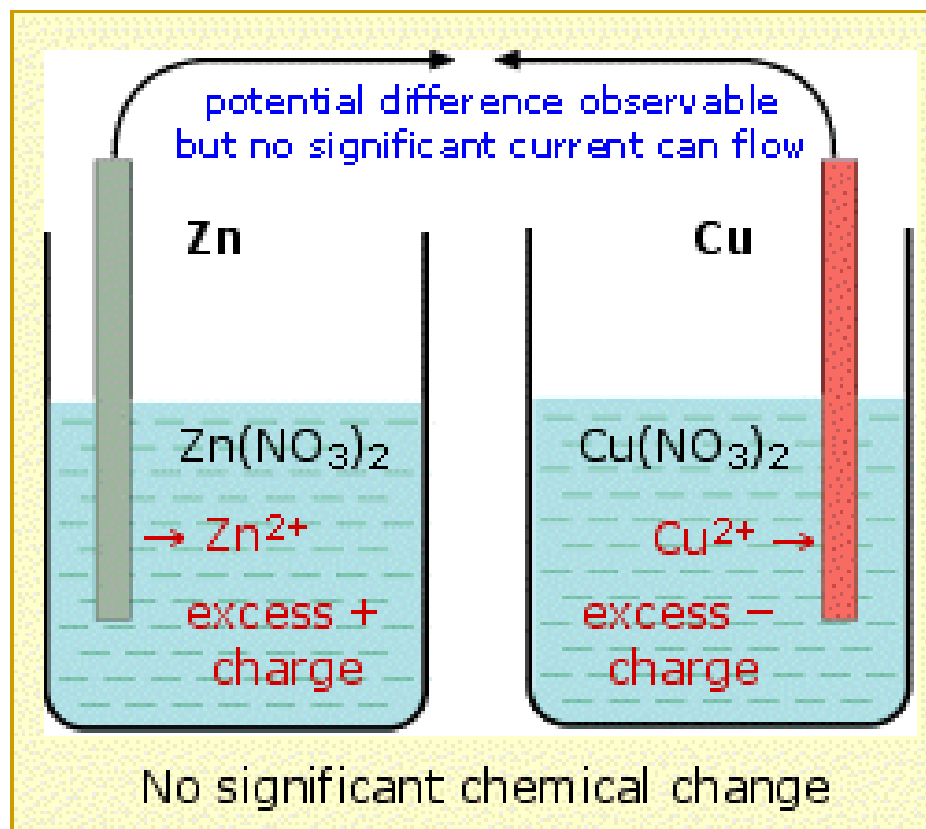
□ مثال : باطری ها ، سلول های خورشیدی ، حفاظت کاتدی با استفاده از آندهای فداشونده

پیل گالوانیکی

پیل گالوانیکی یا پیل دانیل از دو الکترود تشکیل شده که غوطه ور در محلول های یونی خودشان با غلظت یک مولار هستند ،
الکترود روی در محلول سولفات روی با غلظت یک مولار
الکترود مس در محلول سولفات مس با غلظت یک مولار

این دو پیل توسط یک سیم با هم در ارتباط هستند و اختلاف ولتاژ توسط یک ولت متر ثبت می شود. این سل توسط یک پل نمکی در تماس با هم هستند.





در سل گالوانیکی ، در اثر انجام واکنش های الکتروشیمیایی در هر یک از نیم سل ها ، جریان الکتریکی در سل برقرار می شود.

بنابر این، از این سل ها می توان بعنوان منبع تولید الکتریسیته استفاده کرد.



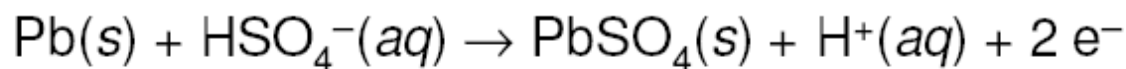
این نوع باطری ها از شش سل بصورت سری و در اتصال با هم هستند ، هر سل 2 ولت برق تولید می کنند.

پل نمکي این قابلیت را دارد که اجازه بدهد یون ها از يك ظرف به ظرف دیگر حرکت کنند. با قرار دادن پل نمکي در پیل اجازه داده مي شود که یون هاي محلول از آن عبور کنند. یعنی یون هاي مانند یون هاي مس ، یون هاي روي ، یون هاي سولفات ، و مولکول اب از محل اتصال بین دو محلول عبور کنند ، ولي از تماس مستقیم یون هاي روي و مس جلوگیری مي کند.

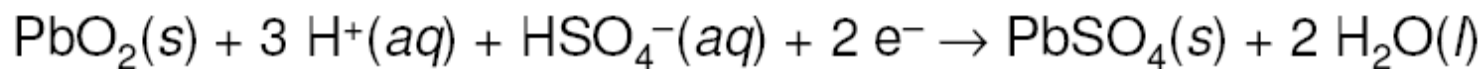
بنا بر این در محلول کاتیون ها مانند یون روي ، یون پتاسیم ، یون مس بسمت کاتد و انیون ها مثل یون هاي سولفات ، یون کلر بسمت اند حرکت مي کنند.

- **Lead Storage Battery:** A typical 12 volt battery consists of six individual cells connected in series.

- **Anode:** Lead grid packed with spongy lead.



Cathode: Lead grid packed with lead oxide.



Electrolyte: 38% by mass sulfuric acid.

Cell Potential: 1.924 V

- Negative electrodes are spongy lead metal
- Positive electrodes are lead impregnated with lead oxide
- Metallic lead is oxidized to lead sulphate at negative electrodes
- Lead oxide is reduced to lead sulphate at the positive electrodes

پیل الکترولیتی

در پیل الکترولیتی جریان توسط منبع تغذیه اعمال می شود. واکنش های الکتروشیمیایی در خلاف جهت خود به خود انجام می گیرند. اگر در پیل دانیل جهت جریان معکوس شود یعنی از مس به روی جریان برقرار شود، پیل بصورت الکترولیتی عمل می کند، در این حالت الکتروود مس اند و الکتروود روی بصورت کاتد در پیل می باشد.

در پیل الکترولیتی همواره تغییر انرژی ازاد بزرگ تر از صفر است

در پیل های الکترولیتی ممکن است اند و کاتد در یک محلول مشابه غوطه ور باشند یا

ممکن است الکتروود های اند و کاتد از یک جنس در تماس با یک محلول باشند.

- ابکاری فلزات
- حفاظت کاتدی با استفاده منبع تغذیه
- الکترولیز اب
- تهیه فلز سدیم از طریق الکترولیز
- تهیه کلرور سدیم
- تصفیه الکتریکی مس

تصفیه الکتریکی مس

در تصفیه مس، دو الکترود مس در محلول سولفات مس غوطه ور، با اعمال جریان

یکی از این الکترودها خالص و دیگری ناخالص است.

زمانی که جریان به داخل پیل اعمال نشود، هر دو الکترود پتانسیل یکسانی دارند. الکترود ناخالص قطب مثبت و الکترود خالص قطب منفی

در پیل جریانی از الکترود ناخالص که واکنش اکسیداسیون در آن رخ می دهد، خارج می شود. و الکترون آزاد شده در کاتد مصرف می شوند

در اثر اعمال جریان ، جریانی از الکترون ها از الکتروود مس با خلوص کمتر خارج می شود، و این الکتروود بعنوان الکتروود آند در سل عمل می کند. واکنش آندی رخ می دهد.

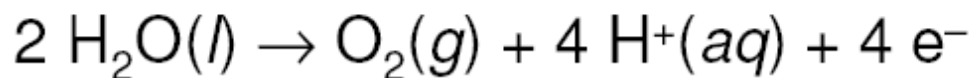
الکترون های خارج شده از الکتروود آند بسمت الکتروود مس خالص آمده و واکنش احیاء اتفاق می افتد و این الکتروود بصورت کاتد عمل می کند.

کاتد قطب منفی

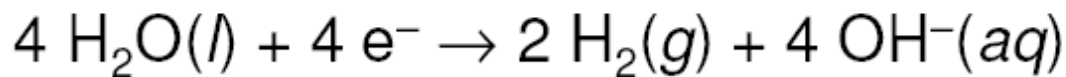
آند قطب مثبت

- **Electrolysis of Water:** Requires an electrolyte species, that is less easily oxidized and reduced than water, to carry the current.

- **Anode:** Water is oxidized to oxygen gas.



- **Cathode:** Water is reduced to hydrogen gas.



تعیین پتانسیل پیل ها

در پیل گالوانیکی

الکترون ها از الکتروود روی که واکنش اکسیداسیون روی آن انجام می گیرد ، از طریق مدار به الکتروود مس که احیای روی آن انجام می گیرد جریان یافته
برای محاسبه پیل از رابطه:

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}}$$

Galvanic Cell	Electrolytic Cell
Produces chemical energy	Provides electrical energy
Chemical energy converts to electrical energy	Electrical energy converts to chemical energy
Spontaneous re-dox reaction	Forces redox reaction
Cathode is positive	Cathode is negative
Anode is negative	Anode is positive
Dry batteries	Electroplating
$\Delta G < 0$ and $E^{\circ} > 0$	$\Delta G^{\circ} > 0$ and $E^{\circ} < 0$

□

اصول الکترولیز

زمانیکه از یک الکترولیت جریان الکتریکی عبور می کند ، واکنش ها در سطوح آند و کاتد رخ می دهند.

وقتی که چندین واکنش در سطح الکتروود رخ دهد ، فرایندی که امکان انجامش توسط پتانسیل الکتروود تعیین می شود.

واکنش هایی که در پیل الکترولیتی رخ می دهند ، آنهایی هستند که به کمترین اختلاف پتانسیل بین دو الکتروود نیاز دارند.

واکنش هایی که رخ می دهد ممکن است شامل اکسایش و کاهش حلال نیز باشند .

از الکترولیز محلول سولفات سدیم

در کاتد گاز هیدروژن

در آند گاز اکسیژن

کاهش یون هیدروژن راحت تر از کاهش یون سدیم

اکسیداسیون آب راحت تر از یون سولفات

از نظر پتانسیل ، پتانسیل هیدروژن مثبت تر از سدیم

پتانسیل O_2/H_2O منفی تر از پتانسیل اکسایش سولفات

است.

از الکترولیز محلول سولفات مس

برخی از واکنش‌ها برگشت پذیر هستند و برخی غیر برگشت پذیر هستند

قانون اهم

- در هر مدار الکتروشمیایی مقاومت های اهمی وجود دارد.
- در فلزات الکترون ها بعنوان حامل بار عمل می کنند
 - در الکتروولیت یون ها حامل بار الکتریکی
 - هدایت الکتریکی فلزات با افزایش دما کاهش می یابد
 - هدایت یونی محلول ها با افزایش دما افزایش نشان می یابد

چرا

مقاومت

محلول ها مثل فلزات در مقابل جریان الکتریکی مقاومت از خود نشان می دهند.
طبق قانون اهم اگر بین دو الکترود یکسان که غوطه ور در محلول باشند و ولتاژ ثابتی اعمال شود ،

$$\Delta V_R = RI$$

اگر V بر حسب ولت و I بر حسب آمپر باشد ، واحد R مقاومت در سیستم بین المللی به اهم نشان داده می شود.

$$i = \frac{I}{A}$$

هدایت (G). هدایت عکس مقاومت است

$$G = \frac{1}{R}$$

واحد هدایت نیز معکوس اهم $1/\text{ohm}$ یا mho است و برای آن نام زیمنس با S نشان می دهند.

مقاومت ویژه ρ : مقاومت هر جسم هادی وابسته به ابعاد و جنس آن دارد. و با این رابطه بیان می شود.

$$\rho = R \frac{A}{l}$$

$$R = \rho \frac{l}{A}$$

○ | طول هادی ، | بر حسب متر

○ A سطح مقطع ، بر حسب متر مربع

○ ρ مقاومت ویژه

اگر l , A برابر با 1 باشند. مقاومت ویژه برابر Ωm یعنی برابر با مقاومت یک متر مکعب از جسم است.

مقاومت ویژه فقط به جنس هادی وابسته است

اگر ابعاد هادی بر حسب سانتی متر اندازه گیری شوند ، واحد مقاومت ویژه بر حسب Ωcm

هدایت ویژه : k (کاپا)

هدایت ویژه عکس مقاومت ویژه است . هدایت ویژه بر اساس واحد های بین المللی برابر هدایت یک متر مکعب از جسم است.

واحد هدایت ویژه $1/m$ یا $1/ohm$ یا S/m است.

اگر ρ بر حسب Ωcm باشد ، کاپا بر اساس $1/cm$ یا $1/\Omega$ خواهد بود.

در گزارش های علمی کاپا S/cm بیان می کنند.

Equivalent Conductance

کمیت دیگر در هدایت سنجی ، **هدایت اکی والان** است ، عبارتست از هدایت یک هم ارز گرم از جسم حل شده موجود بین دو الکترود که به فاصله یک سانتی متر از یکدیگر قرار دارند. هدایت اکی والان از رابطه زیر بدست می آید.

$$\Lambda = K \left\{ \frac{1000}{N} \right\}$$

N غلظت بر حسب اکی والان گرم در لیتر است.

با استفاده از این رابطه ، موارد زیر قابل اندازه گیری است.

- هدایت ویژه محلول ها

- هدایت الکتریکی معادل آنها

در عمل برای هدایت الکتریکی ویژه و هدایت اکی والان محلول ها از دو الکتروود صفحه پلاتین با مساحت یکسان استفاده می شود.

سطح این الکتروود ها از پلاتین سیاه بر روی الکتروود ها پوشش شده و فاصله یکسان از یکدیگر قرار دارند.

مجموع این دو الکتروود را سل هدایتی گویند (Conductivity cell.)

در سل های هدایتی ، نسبت i/A ، ثابت سل گویند. و با θ نشان می دهند.

با جایگزینی مقدار k از این رابطه

$$c = \frac{1}{R} = K \left(\frac{A}{I} \right)$$

$$\Lambda = K \left\{ \frac{1000}{N} \right\}$$

$$\Lambda = \frac{1000}{N} C \left[\frac{I}{A} \right]$$

$$\Lambda = \frac{1000}{N} C \theta$$

در این رابطه

می توان نوشت

برای تعیین ثابت سل ، در محلول های استاندارد که مقدار K آنها معلوم است ، غوطه ور کرده ، C را اندازه گیری کرده و مقدار ثابت سل را از رابطه زیر محاسبه می کنند.

$$\theta = \frac{I}{A} = \frac{k}{C}$$

هدایت اکی والان در رقت بی نهایت

هدایت اکی والان یک جسم با رقیق شدن محلول افزایش می یابد. اگر حجم محلولی را که دارای یک مول الکتروولیت است با آب مقطر زیاد کنیم ، هدایت آن زیاد می شود.

اما این افزایش در مورد هر الکتروولیت تا حدودی ادامه سپس ثابت می ماند. مقدار هدایت اکی والان هر یون در غلظتی که ثابت می شود و با رقیق شدن محلول دیگر تغییر نمی کند ، **هدایت اکی والان در رقت بی نهایت گویند** یا هدایت یونی حد گویند.

بعنوان مثال رفتار کلرید سدیم را بعنوان یک الکتروولیت قوی در نظر می گیریم.

هدایت محلول سدیم کلرید

∧	غلظت کلرید سدیم eq/lit
106/7	0.1
118/5	0.01
123/7	0.001
126/4	رفت بی نهایت

میزان تحرک یون ها در درون سل های هدایتی و تغییر در هدایت مولی وابسته به نیروهای جاذبه و دافعه ای است که بین یون های سدیم و کلرید در غلظت های زیاد وجود دارد.

تحرک یون ها در سل های هدایتی تحت تاثیر چهار نیروی زیر است.

□ نیروی الکتریکی

□ نیروی اصطکاک

□ نیروی الکتروفورزی

□ نیروی سست کنندگی

نیروی الکتریکی:

برابر است با حاصل ضرب پتانسیل الکتروود در بار الکتریکی یون یعنی هر چه یون های موجود بار بزرگتری داشته باشند ، تاثیر پتانسیل الکتروود بر تحرک آن ها بیشتر است.

نیروی اصطکاک

از ویژگی هر یون حلال پوشیده (یون محلول) است. این نیرو از جابجایی آزادانه یون های حلال پوشیده از میان مولکول های حلال جلوگیری می کند.

Applications of Conductivity

□ تعیین درجه خلوص حلال های آلی

حضور ناخالصی های یونی در حلال ها باعث افزایش هدایت سنجی آنها می شود

□ اندازه گیری غلظت محلول ها

از تغییرات هدایت سنجی محلول بعنوان یک وسیله ای برای تشخیص نقطه پایان تیتراسیون استفاده کرد.

هدایت با غلظت رابطه خطی دارد.

تیتراسیون های هدایت سنجی

اضافه کردن یک محلول به محلول دیگر بر هدایت محلول تاثیر گذار است. به این شرط که در حجم کل محلول تغییر زیادی نکند.

مقدار این تاثیر وابسته به واکنش شیمیایی بین دو الکتروولیت است.

اگر الکتروولیت $A^+ B^-$ را به الکتروولیت $C^+ D^-$ اضافه کنیم ، هدایت اولیه الکتروولیت $C^+ D^-$ نسبت به تغییر حجم و بر اساس نوع واکنش تغییر می کند. اگر یک واکنش یونی رخ دهد



و محصول واکنش یک رسوب با یونیزاسیون کم ، هدایت تا قبل از نقطه هم ارز کاهش نشان می دهد یا ثابت می ماند. (به خاطر جانشین شدن A^+ با C^+) و در نقطه هم ارز تغییر زیادی مشاهده می شود.

منحنی های تیتراسیون هدایت سنجی ، همواره از دو یا چند خط راست شکل می گیرد.

از روی محل تقاطع خطوط ، نقطه هم ارزی تعیین می شود.

برای اینکه زاویه بین دو خط که همدیگر را قطع می کنند ، کوچکتر شود ، بهتر است تغییر حجم اولیه محلول تیترا شونده به هنگام تیتراسیون بسیار کم باشد.

به خاطر همین غلظت محلول تیترا کننده را 20 تا 100 برابر غلیظ تر از تیترا شونده در نظر می گیرند.

اگر تیتراژ کننده فقط 10 برابر غلیظ تر از تیتراژ شونده انتخاب شود
رسم منحنی تیتراژیون باید تصحیح حجم شود .

هدایت های خوانده شده را در $\frac{V_0 + V}{V_0}$ ضرب کرد .
 V_0 حجم اولیه محلول تیتراژ شونده

V مجموع حجم واکنشگر در هر بار خواندن هدایت است .

Charge Interfaces

در مرز فیزیکی بین دو فاز **فصل مشترک** تشکیل می شود:

یک جامد - یک مایع

یک جامد - یک بخار

یک مایع - بخار آن

یک محلول - هوا

یک محلول - فلز

Electrolytes

در داخل محلول یون های مختلفی وجود دارد ، این یون ها قابلیت هدایت الکتریکی را در محلول دارند.

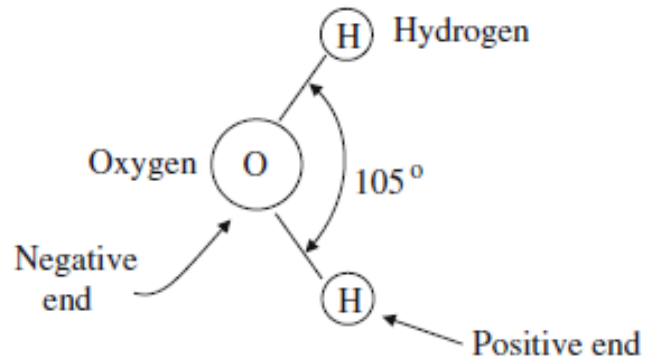
داخل محلول شامل گونه های باردار و غیر باردار است.

یک محلول آبی :

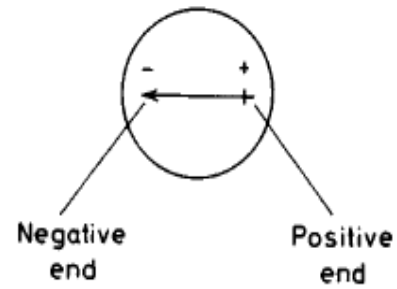
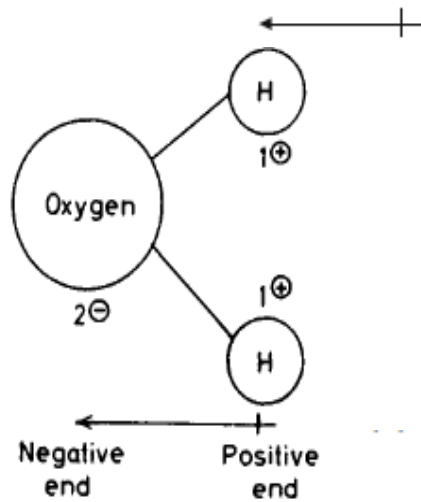
- مولکول های آب
- یون های سدیم
- یون های کلر
- مولکول های آلی مانند ناخالصی ها ، یا مواد افزودنی به محیط

مولکول آب

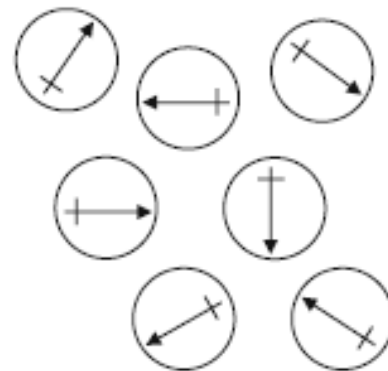
مولکول آب دو قطبي است. وقتي که بسمت الکتروود جذب مي شود ، مي تواند جهت گيري هاي مختلفي داشته باشد. اين جهت گيري بستگي به بار در سطح الکتروود دارد. اگر فلز داراي بار منفي زيادي باشد . انتهاي بار مثبت هيدروژن به سمت فلز و انتهاي بار منفي اکسيژن بسمت بار مثبت بيشتري ، جهت گيري مي کند.



-1

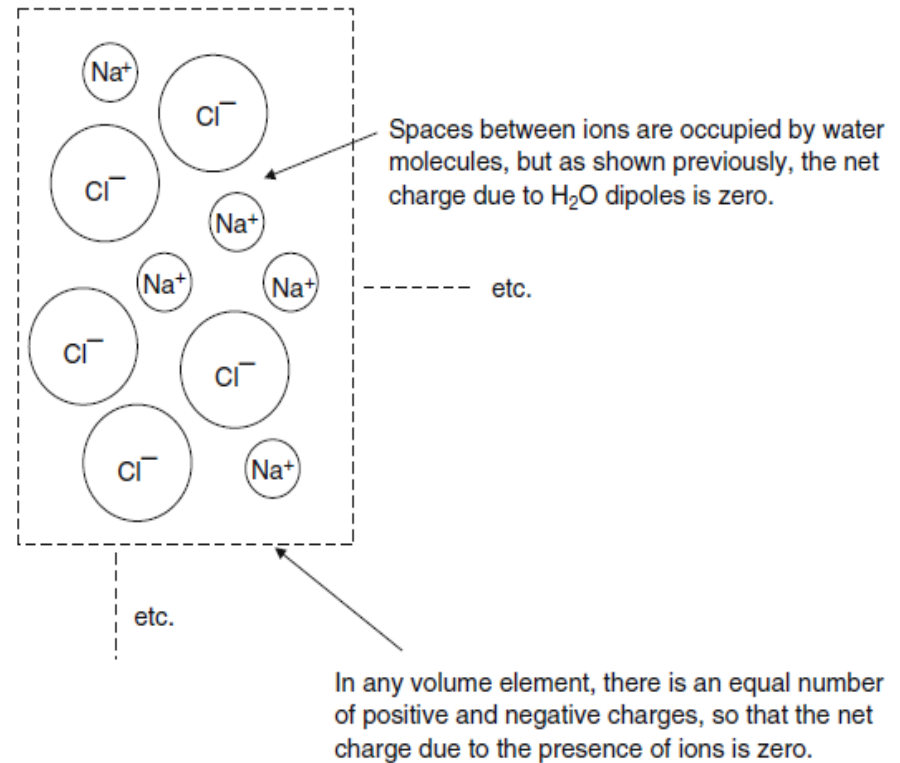


-2



-3

در محلول کلرور سدیم ، غلظت های یون های سدیم و یون های کلر برابرند. تعداد یون های مثبت و منفی برابرند و این یون ها بصورت تصادفی توزیع شدند.



A volume element of sodium chloride solution showing the distribution of ions

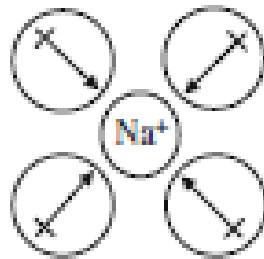
نقش مولکول آب در محلول های یونی

مولکول های آب اولین لایه را در نزدیک سطح فلز تشکیل می دهند.

کاتیون هایی که هیدراته شدن می توانند جذب سطح شوند ، ولی محدودیت رسیدن به سطح فلز را دارند ، این هم باعث وجود مولکول های آب در نزدیک سطح فلز است.

بنابراین ، یون ها از فاز محلول تحت تاثیر نیروهای الکترواستاتیکی بسمت الکتروود می آیند.

(a)



(b)

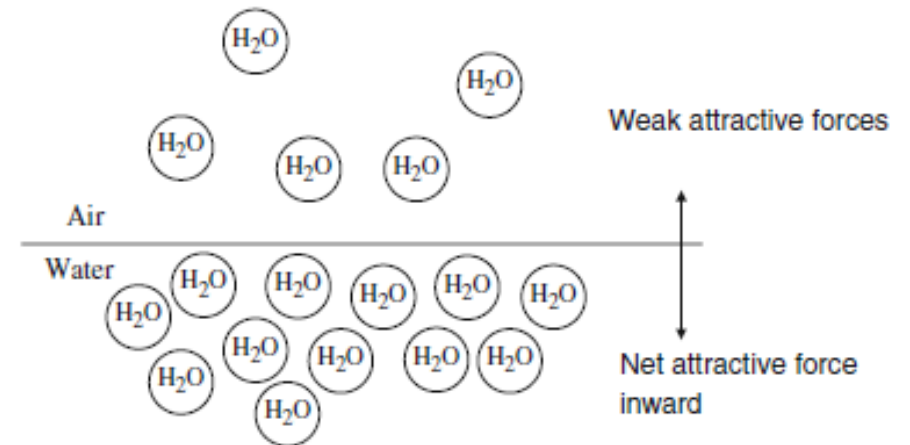


Solution- Air Interface

رفتار یون های موجود در ناحیه سطح در مقایسه با کل محلول متفاوت است. شکل فصل مشترک هوا- محلول را نشان می دهد. مولکول های آب در ناحیه بخار بعلت فشار بخار مایع آب در فصل مشترک ایجاد می شود. غلظت مولکول های آب در ناحیه نسبت به کل محلول کم است.

بنابراین ، یک عدم تعادل نیرو در مولکول های موجود در سطح وجود دارد. این عدم تعادل ناشی از نیروی خالص به درون مایع است.

این نیرو به داخل ناحیه ، کشش سطحی مایع است.



Water molecules at the water/air interface and the origin of surface tension

برخی ترکیبات در داخل محلول جذب فصل مشترک می شوند ، این ترکیبات بعنوان سطح فعال در محلول

شناخته می شوند ، این ها عموماً ترکیبات آلی :مانند امین ها ، الکل ها ، اسیدهای کربوکسیلیک .

جهت گیری مولکول **dodecanoic acid** را در نظر بگیریم.

قسمت زیگ زاگ این مولکول بخش غیر قطبی هیدروکربن را نشان می دهد.

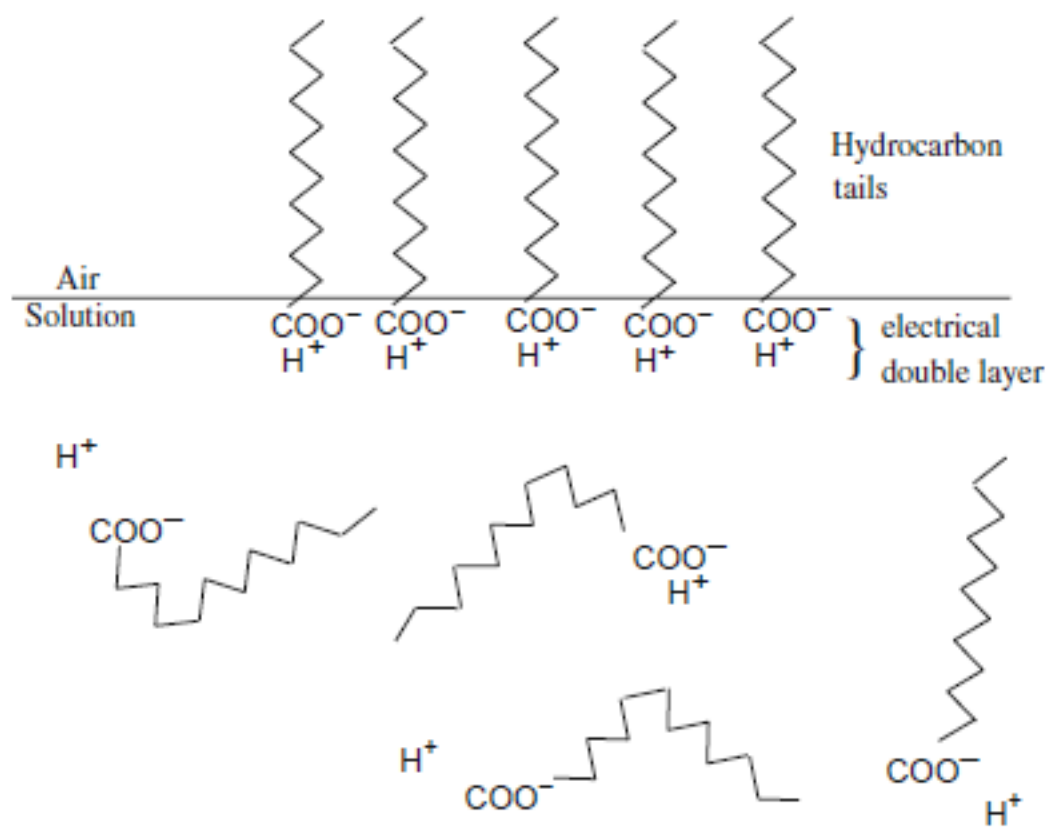


Fig. 3.6 Orientation of $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$ molecules at the solution/air interface and the formation of an electrical double layer

در سطح ، گروه قطبی یون کربنات که بصورت آب دوست عمل می کند در قسمت آبی فصل مشترک قرار می گیرد.
قسمت هیدروکربن غیر قطبی بسمت فاز بخار جهت گیری می کند.

جهت گیری تک لایه اسید کربوکسیلیک در فصل مشترک ، باعث تولید بار منفی می شود.
این آرایش از بارهای منفی در محلول توسط یون های مشترک هیدروژن به تعادل می رسند.

در فصل مشترک یک لایه دو گانه الکتریکی حاصل می شود

فصل مشترک فلز - محلول

غوطه ور کردن یک فلز در محلول باعث ایجاد فصل مشترک فلز - محلول می شود. این فصل مشترک به دلیل زیر در مقایسه با دیگر فازها پیچیده است

فلز یک هادی الکتريسته ، می توان الکترون به سمت فلزی فصل مشترک بدهیم ، یا الکترون بگیریم

بنابراین ، سمت فلزی فصل مشترک دارای بار مثبت یا منفی خواهد بود.

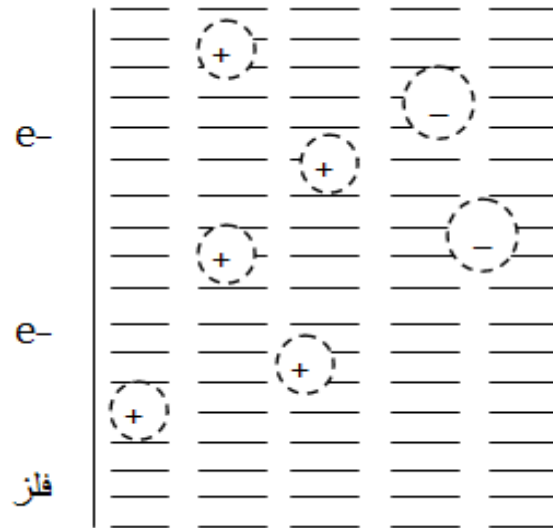
یون های کلرید در فصل مشترک فلز - محلول جذب می شود.

مولکول آب در فصل مشترک فلز - محلول جذب می شود و می تواند جهت گیری در فصل مشترک داشته باشد.

فصل مشترک پایدار نیست.

لايه دو گانه الكتريكي

وقتي كه يك فلز M در الكتروлити غوطه ور مي شود . اولين اتفاقي كه رخ مي دهد ، يون هاي فلزي از سطح فلز جدا شده و وارد الكتروليت مي شود و در نزديك سطح فلز قرار مي گيرند . فلز بارهاي منفي خود را در سطح فلز باقي مي گذارد. در فصل مشترك بين فلز - الكتروليت يك آرايشی از بارهاي مثبت و منفي ايجاد مي شود و اين بعلت تجمع مولكول هاي موجود در محلول است.



هلمهولتز (Helmholtz Layer) این پدیده را تشکیل لایه دو گانه الکتریکی نامید .

مقدار بار الکتریکی مخالف باقی مانده در سطح الکتروود = مقدار بار الکتریکی انتقال یافته از فلز به الکتروود .
برای لایه دو گانه الکتریکی مدل های مختلفی ارائه شده است .

- مدل هلمهولتز

- مدل گای-چاپمن

مدل هلمهولتز ساده ترین مدل است . در این مدل بار های الکتریکی در الکترولیت نزدیک به سطح الکترود به

صورت منظم در فاصله ای کمتر از 10 انگسترم از آن قرار گرفته اند .

در این مدل فصل مشترك لایه دو گانه الکتریکی مانند یک خازن باردار در نظر گرفته می شود.

Chapman Layer

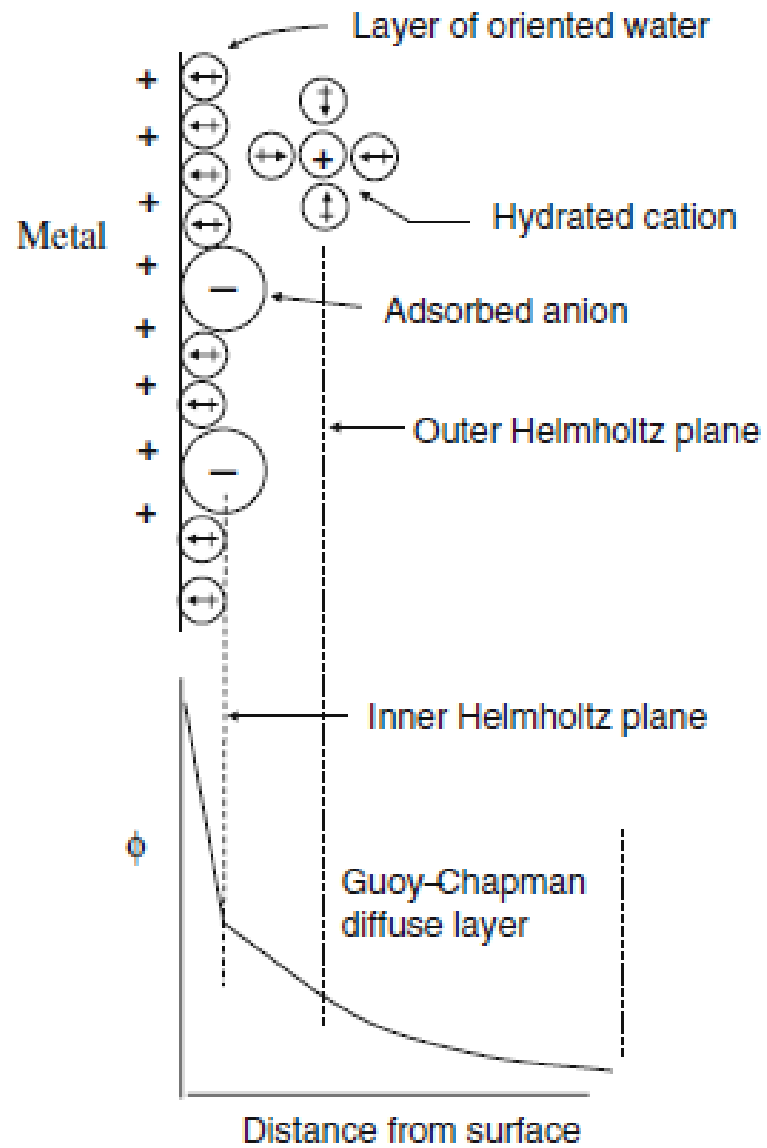
در این مدل یون های هیدراته مانند مدل هلمهولتز با نظم و ترتیب در نزدیک صفحه قرار نگرفتند ، تعدادی از آنها

بعلت انرژی حرارتی در محلول پراکنده هستند. این اتفاق طبیعی اساس این الگو است.

بنابر این ، یون های هیدراته در کل محلول پراکنده هستند . اما به خاطر وجود نیروی الکترواستاتیکی بین آنها و

بار الکتریکی سطح فلز ، تعداد زیادی از آنها در اطراف الکتروود باقی می ماند ، ولی با فاصله گرفتن یون ها

از سطح فلز ، غلظت یون ها با شیب خاصی به غلظت یون ها در کل محلول کم می شود.

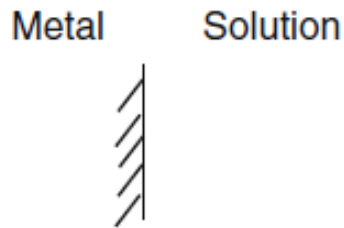


اهمیت لایه دو گانه الکتریکی در خوردگی

در اثر ایجاد لایه دو گانه الکتریکی ، اختلاف پتانسیل در فصل مشترک و پتانسیل الکتروود بدست می آید. تغییر در پتانسیل الکتروود ، می تواند باعث تغییر در فرآیندهای آندی و کاتدی می شود. بنابراین ، خاصیت لایه دو گانه الکتریکی ، کنترل خوردگی است.

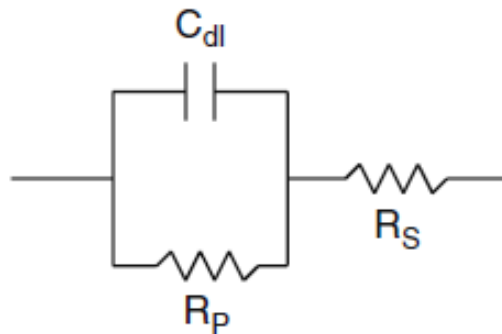
لایه دو گانه الکتریکی ، مشابه با خازن از دو لایه با بار مخالف ، که در مقابل هم هستند ، تشکیل شده است. با وجود اینکه فصل مشترک دارای مقاومت الکتریکی است ولی جریان الکتریکی از آن عبور می کند.

لایه دو گانه الکتریکی در یک سطح فلز خورده شده را می توان بصورت یک مدار که شامل خازن و مقاومت است ، نشان داد.



$R_p = \text{faradic resistance}$

این پارامتر مقاومت انتقال بار را در لایه دو گانه الکتریکی



بعنوان مثال

ظرفیت لایه دو گانه الکتریکی فلز آهن خورده شده در محلول 6مولار اسید کلریدیک برابر با $34 \mu\text{F/cm}^2$ ضخامت لایه دو گانه الکتریکی برابر با 100انگستروم باشد ، ثابت دی الکتریکی را تعیین کنید.

$$C = \frac{\epsilon A}{d}$$

$$Cdl = \frac{\epsilon}{d}$$

u

where C_{dl} is the double layer capacitance per unit area. The farad is the SI (System Internationale) unit of capacitance, but in the cgs (centimeter–gram–second) system of units, the capacitance must be expressed in statfarads, there being 1.113×10^{-12} F/statF. Thus

$$\left(\frac{34 \times 10^{-6} \text{F}}{\text{cm}^2} \right) \left(\frac{1 \text{ stat F}}{1.113 \times 10^{-12} \text{ farads}} \right) = \frac{\epsilon}{(100 \text{ \AA}) \left(\frac{1.00 \times 10^{-8} \text{ cm}}{\text{ \AA}} \right)}$$

The result is $\epsilon = 31$. Note that this value for the dielectric constant lies between the value 6 for oriented water dipoles adsorbed on the metal surface and lying in the inner Helmholtz plane and the value of 78 for bulk water.

اختلاف پتانسیل در امتداد فصل مشترك فلز – محلول يك عامل مهم در کنترل محصولات واکنش الکتروود و سرعت تشکیل آنها است.

اختلاف پتانسیل ناشی از عوامل زیرمی باشد.

لایه های با ردر سطح فلز

الکترون ها در فلز

آنیون ها و کاتیون ها ی اضافی در محلول

Electrode potential concept

طبق تعریف IUPAC:

به نیروی محرکه هر الکتروود ، پتانسیل ، و به اختلاف پتانسیل بین دو الکتروود ، ولتاژ پیل ، یا پتانسیل پیل گفته می شود .
مفهوم پتانسیل الکتروود و نیروهای که آنرا به وجود می آورند .
الکتروود مس – غلظت یون های مس در فلز بسیار بیشتر از غلظت آن در محلول است .
این پدیده یک نیروی محرکه شیمیایی را ایجاد می کند که تمایل به تعادل رساندن غلظت های یون مس در محلول و فلز را دارد .
پتانسیلی را که هر فلز نسبت به محلول نمک خودش پیدا می کند ، پتانسیل الکتروود گویند .
پتانسیل یک الکتروود را به تنهایی نمی توان در محلول اندازه گیری کرد .

ادامه

زمانیکه فلز در محلول های یونی خود قرار می گیرد ، اختلاف غلظت بین محلول — فلز می تواند یک نیروی محرکه شیمیایی برای جدا کردن کاتیون ها از فلز و ورود آن به داخل محلول می باشد. هر اتم فلزی n الکترون از خود در فلز باقی می گذارد بصورت $M+n$ وارد محلول می شود.

نیروی محرکه شیمیایی تمایل دارد که غلظت کاتیون ها را در محلول و فلز یکسان کند

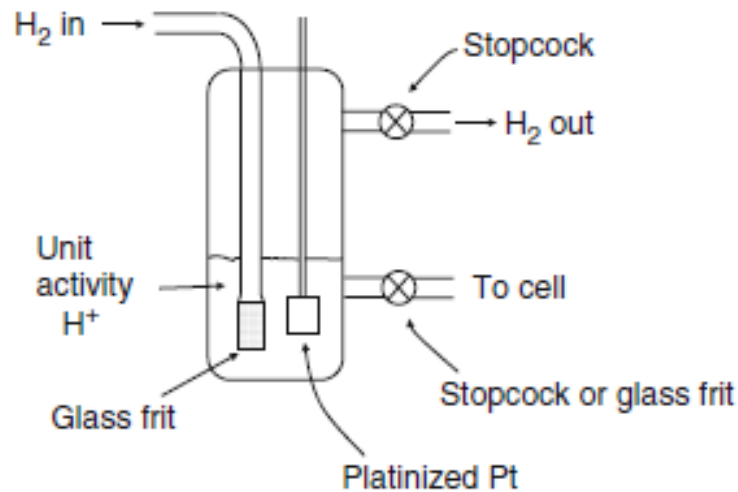
پتانسیل یک الکتروود را می توان نسبت به یک الکتروود دیگر – **الکتروود مرجع** تعیین کرد .

چون ولتاژ هر پیل برابر با اختلاف پتانسیل بین الکتروود های آن پیل است .بعبارت دیگر ولت متر فقط اختلاف پتانسیل بین دو سیم را مشخص می کند.

الکتروود مرجع باید پتانسیل ثابتی داشته باشد. پتانسیل این الکتروود بصورت قراردادی برابر با صفر در نظر گرفته اند.

واکنش نیم پیل مرجعی که برای این منظور استفاده می شود به الکتروود استاندارد هیدروژن معروف است.





A standard hydrogen reference electrode (SHE)

این الکترود شامل یک مفتول پلاتینی است که در داخل محلولی است که فعالیت یون هیدروژن برابر با یک است. و گاز هیدروژن با فشار ثابت 1 اتمسفر در اطراف آن در جریان است.

پتانسیل این الکترود در هر دمایی برابر با صفر است.



معادله نرنست

تأثیر غلظت بر پتانسیل الکتروود-معادله نرنست

معادله نرنست رابطه کمی بین ولتاژ پیل ، غلظت واکنش دهنده ها و محصولات واکنش پیل را بیان می کند. از معادله نرنست

برای تعیین پتانسیل الکتروود زمانی که شرایط محیط در حال استاندارد نباشد مانند غلظت یون ها در محلول کمتر یا بیشتر از ۱ مولار باشد ، استفاده می شود.

اگر واکنش کلی زیر در نظر بگیریم



انرژی آزاد عبارت از تفاوت بین انرژی های آزاد محصول (G_{red}.) و واکنش دهنده ها (G_{ox}.)

$$\Delta G_{red} = G_{red} - G_{ox}$$

$$\Delta G = G_{red}^0 - G_{ox}^0 + RT \ln \frac{red}{ox}$$

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{red}{ox}$$

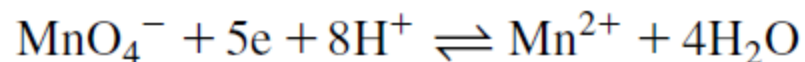
$$\Delta G = -nFE$$

$$\Delta G^0 = -nFE^0$$

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{ox}{red}$$

$$E = E^0 - \frac{0.059}{n} \log \frac{red}{ox}$$

Example 5.2. Consider a Red/Ox electrode consisting of a Pt electrode immersed in a solution where Ox is 1×10^{-1} mol/L KMnO_4 and Red is 1×10^{-4} mol/L MnSO_4 . Calculate the Red/Ox potential of this electrode at 25°C for pH 2 and pH 4 assuming that concentrations can be used instead of activities.



$$\begin{aligned}
 E &= E^0 + \frac{0.0592}{5} \log \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]} \\
 &= E^0 + \frac{0.0592}{5} \log[\text{H}^+]^8 + \log \frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]}
 \end{aligned}$$

Since $\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$ and $\log[\text{H}^+]^8 = -8 \text{pH}$,

$$E = E^0 - \frac{8(0.0592)\text{pH}}{5} + \frac{0.0592}{5} \log \frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

In this example, $[\text{MnO}_4^-] = 10^{-1} \text{ mol/L}$ and $[\text{Mn}^{2+}] = 10^{-4} \text{ mol/L}$. Thus, $\log [\text{MnO}_4^-]/[\text{Mn}^{2+}] = \log(10^{-1}/10^{-4}) = \log 10^3 = 3$ and

$$\begin{aligned}
 E &= E^0 - 0.0947 \text{pH} + 0.0355 \\
 &= 1.545 - 0.0947 \text{pH}
 \end{aligned}$$

For $\text{pH} = 2$, $E = 1.545 - 0.189 = 1.356 \text{ V}$, and for $\text{pH} = 4$, $E = 1.545 - 0.379 = 1.166 \text{ V}$. Thus, in this case, the potential of the Red/Ox electrode depends on the ratio [Ox/Red] and the pH. □

Faraday law

اساس ابکاری فلزات بر پایه قوانین فارادای است

قانون اول – مقدار ماده رسوب کرده در یک الکترولیت متناسب با مقدار الکتریسیته ای که از محلول عبور می کند.

مقدار الکتریسیته توسط حاصل ضرب جریان و زمان بیان می شود.

مثال قانون اول:

یک فلز را قبل از اینکه در یک محلول یونی خودش غوطه ور کنیم ، آن را وزن کرده و بعد از آن جریانی برای یک زمان مشخص مثلاً یک ساعت از آن عبور داده می شود. فلز را بعد از خارج کردن از محلول مجدداً وزن کرده ، مقدار فلزی که در کاتد رسوب می کند ، متناسب با مقدار الکتریسیته ای است که از آن عبور می کند در یک آمپر ساعت مقدار مثلاً 1.186 گرم مس می تواند رسوب کند.

قانون دوم :

اگر چند الکترولیت داشته باشیم ، مقدار ماده رسوب کرده از الکترولیت های مختلف متناسب با اکی والان گرم آنها می باشد.

مقادیر نقره ، مس و روی رسوب کرده در کاتد متناسب با مقدار اکی والان گرم آنها است.

در نقره 4.025 گرم

در مس 1.186 گرم

در روی 1.22 گرم

اکی والان گرم : مقدار وزن اتمی تقسیم بر ظرفیت آن بیان می شود.

اکی والان گرم برای فلز روی :

وزن اتمی آن برابر با 65.38 است.

$$\frac{65.38}{2}$$

اکی والان گرم برای برابر با

اکی والان گرم برای فلز آلومینیوم برابر با $26.97/3$ و مساوی با 8.99 است.

کاربرد آن

از رابطه زیر مقدار ماده رسوب کرده بدست می آید.

Metal mass= electrochemical equivalent x current .time .cathode
current efficiency

$$M= C.i.t .a$$

اکی والان الکتروشیمیایی ، مقدار ثابتی است و از نظر عملی مقدار الکتریسیته لازم برای رسوب یک اکی والان گرم از فلزات را برحسب آمپر -ساعت بیان می شود و برابر است با 26.8A.h

$$1\text{- gram equivalent} = 26.8 \text{ Ah} = 96500 \text{ C}$$

بنابر این مقدار ماده رسوب کرده در اثر یک آمپر ساعت الکتریسیته را اکی والان الکتروشیمیایی گویند.

اکی والان الکتروشیمیایی = $26.8 / \text{اکی والان گرم}$
= $26.8 \cdot \text{ظرفیت/وزن اتمی}$

اکی والان الکتروشیمیایی نفره

$$C = \frac{107.87}{26.8 \times 1} = 4.025 \frac{g}{Ah}$$

مثال

1- مقدار جریان لازم برای پوشش نقره بر روی 24 قطعه که سطح هر یک برابر با 1.2 دسی متر است را محاسبه کنید . دانسیته جریان برای پوشش برابر با 0.8 امپر بر دسی متر مربع است.

2- وزن پوشش نیکلی را که در سطحی برابر با 2.5 دسی متر با دانسیته جریان 0.5 آمپر بر دسی متر مربع در مدت 80 دقیقه حاصل می شود را بدست آورید.

3- اگر از محلولی از نمک روی در مدت 24 دقیقه و با دانسیته جریان 2.5 آمپر بر دسی متر مربع ، 12 میکرون روی رسوب بکند ، راندمان جریان کاتدی را تعیین کنید.

Faraday Law

فرایند خوردگی مستلزم همزمان واکنش انتقال بار و انتقال جرم در فصل مشترک فلز – محلول است .
این قانون رابطه بین مقدار بار الکتریکی (حاصل ضرب جریان در زمان) و مقدار ماده ای که در فصل مشترک فلز – محلول واکنش انجام می دهد را مشخص می کند.
بعبارت دیگر ، تعداد معین از الکترون ها که الکتریسیته را در فلزات انتقال می کنند ، باید با تعداد معینی از یون ها در فصل مشترک واکنش دهند.

$$F \equiv \frac{96500C}{\text{Equivalent}}$$

واحد بار کولمب است

واحد جرم گرم است

قانون فارادای در فرایند خوردگی مقدار فلز از دست رفته یا مقدار فلز خورده شده از رابطه زیر بیان می شود.

$$W = \frac{ItA}{nF}$$

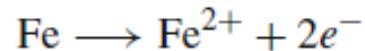
I جریان بر حسب آمپر t زمان بر حسب ثانیه A وزن اتمی فلز و n تعداد الکترون ها در واکنش

برای واکنش آهن دو ظرفیتی

برای واکنش آلومینیوم

Example 2.2: Plain carbon steel immersed in seawater has a uniform corrosion rate expressed as a penetration rate of 5.0 mpy (mils per year, where 1 mil = 0.001 in.). The density of iron is 7.87 g/cm^3 . The atomic weight of Fe is 55.8 g/mol.

- (a) Calculate the weight loss after 1 year.
- (b) Calculate the corresponding corrosion current density in microamperes per square centimeter assuming that the corrosion current is given by



Solution: (a) The weight loss is given by

$$\left(\frac{5.0 \text{ mils}}{\text{year}}\right) \left(\frac{0.001 \text{ in}}{\text{mil}}\right) \left(\frac{2.54 \text{ cm}}{\text{in.}}\right) \left(\frac{7.87 \text{ g}}{\text{cm}^3}\right) = \frac{0.10 \text{ g}}{\text{cm}^2 \text{ year}}$$

(b) The corrosion current density is:

$$\left(\frac{0.10 \text{ g}}{\text{cm}^2 \text{ year}}\right) \left(\frac{1 \text{ year}}{365 \text{ days}}\right) \left(\frac{1 \text{ day}}{24 \text{ h}}\right) \left(\frac{1 \text{ h}}{3600 \text{ s}}\right) \left(\frac{1 \text{ mol}}{55.8 \text{ g}}\right) \left(\frac{2 \text{ equiv}}{\text{mol}}\right) \left(\frac{96,500 \text{ C}}{\text{equiv}}\right) = \left(\frac{1.10 \times 10^{-5}}{\text{s cm}^2}\right)$$

or

$$\left(\frac{1.10 \times 10^{-5} \text{ A}}{\text{cm}^2}\right) \left(\frac{1 \times 10^6 \mu\text{A}}{\text{A}}\right) = \frac{11 \mu\text{A}}{\text{cm}^2}$$

The amount of electric charge contained in a mole of electrons is called faraday constt.

Charge on a mole of the electrons can be obtained from Avogadros no. and charge on single electron

$$\frac{6.022045 \times 10^{23}}{1 \text{ mole}} e \frac{1.6021892 \times 10^{-19} \text{ C}}{1 e^{-}} = 96484.56 \frac{\text{C}}{\text{mole}}$$

2-What is the Ph of a solution containing 10^{-3} M hydrogen ions .

3-When iron rusts it forms a chemical compound with atoms of oxygen .if iron can have of either two or three , while oxygen only has a valency of two .

- Give two possible ratios of iron/oxygen atoms in rust.
- Suggest two possible formula for rust

Kinetics and Mechanism of Electrodeposition

زمانیکه جریانی از فصل مشترك فلز - محلول عبور میکند ، پتانسیل فلز از حالت پتانسیل تعادل تغییر می کند .
بنابراین ، اختلاف بین دو این مقدار پتانسیل را پتانسیل اضافی گویند ، با η نشان می دهند.

$$\eta = E_I - E$$

چهار مرحله سرعت واکنش ها را کنترل می کنند:

- Charge – transfer reaction
- Mass –transfer reaction
- Chemical reaction
- Crystallization

برای جریان های بسیار کم ، پتانسیل اضافی قابل اغماض و پتانسیل الکتروود برابر با پتانسیل برگشت پذیر خواهد بود.

انتقال بار بین فلز – محلول در فصل مشترک لایه دو گانه الکتریکی رخ می دهد. و تنها واکنشی است که تحت تاثیر پتانسیل الکتروود است و انتقال بار تعیین کننده سرعت واکنش ها است.

در این حالت ، الکتروود زمانی پولاریزه می شود که یک اختلاف غلظت در فصل مشترک بین فلز – الکتروولیت وجود داشته باشد. بعبارت ساده تر ، این پتانسیل اضافی ناشی از تاثیر غلظت در سطح الکتروود است. مقدار پتانسیل الکتروود با پتانسیل برگشت پذیر تفاوت خواهد داشت.

این حالت زمانی رخ می دهد ، واکنش احیا تعیین کننده سرعت واکنش ها باشد. این حالت در اثر نفوذ رخ می دهد.

واکنش های شیمیایی:

این واکنش ها در محلول بصورت واکنش های مشابه هستند .

این واکنش ها در سطح الکتروود بصورت واکنش های جور به جور هستند و ثابت سرعت واکنش های شیمیایی وابسته به پتانسیل الکتروود نمی باشد.

بنابر این پتانسیل اضافی این واکنش ها با عث مانع حرکت جریان می شود.

این ها فرایندهای هستند که اتم ها وارد شبکه فلزی شده یا خارج می شوند. این حالت ممکن است ، ایجاد پتانسیل اضافی گردد. کریستالی شدن شامل فرایندهای جوانه زنی و رشد می باشد. فرایند جوانه زنی با حرکت اتم های جذب شده به نقاط فعال در سطح کاتد رخ می دهد.

هر یک از مراحل می توانند مرحله تعیین کننده ی نرخ واکنش باشند و هر مرحله پتانسیل اضافی مربوط به خودش را دارد.
پتانسیل اضافی کلی

$$\eta = \eta_{ct} + \eta_d + \eta_r + \eta_c$$

■ پتانسیل اضافی فعالیتی (انتقال بار)

■ پتانسیل اضافی غلظتی

■ پتانسیل اضافی واکنش ها

■ پتانسیل اضافی کریستاله شدن

نوع الکترولیت ، دانسیته جریان اعمالی ، نوع فلز رسوب داده شده تعیین کننده پتانسیل اضافی کل است .

پتانسیل اضافی انتقال بار و پتانسیل اضافی غلظتی غالب است.

رابطه بین دانسیته جریان و پتانسیل اضافی توسط تافل بیان شد.

$$\eta = a + b \log i$$

محققان برای بیان رابطه بین پتانسیل - جریان از تئوری یا معادله Arrhenius برای ثابت سرعت

از این برای ثابت سرعت یک واکنش برحسب انرژی فعالیتی ، ثابت z mann استفاده کرد.

$$k = A \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right)$$

$$k = \frac{k_{\text{B}}T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G^{\ddagger}}{RT}\right)$$