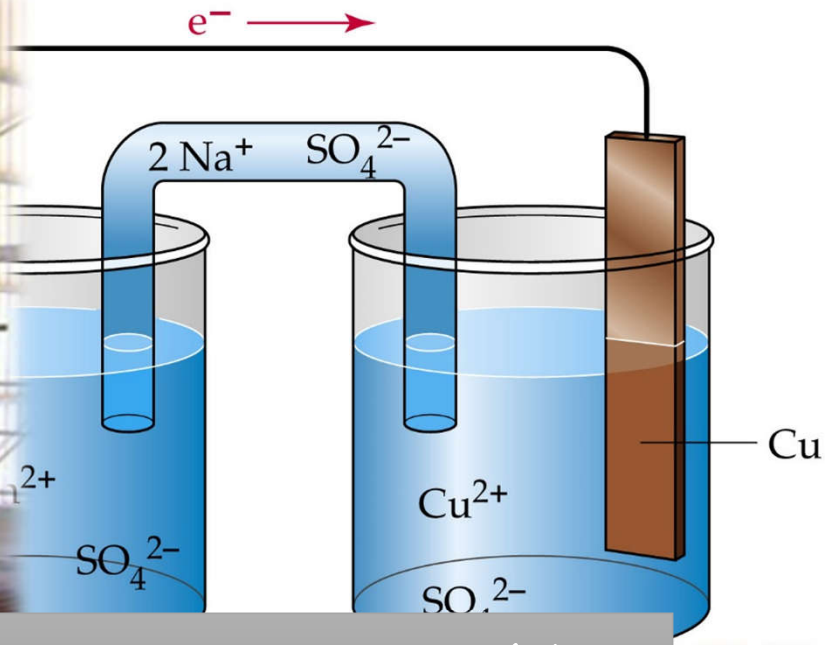


الکتروشیمی در فرآوری مواد معدنی

ادامه ولتامتری چرخه ای
جلسه بیست و دوم

ولتامتری چرخه ای (واکنش برگشت پذیر)

- تحلیل ولتاموگرام های چرخه ای از روی دو پیک جریان (شناسایی کمی) و دو پیک پتانسیل (شناسایی کیفی)، انجام می شود.

- مقدار پیک جریان از رابطه زیر محاسبه می شود (Randles-Sevcik):

$$i_p = (2.69 \times 10^5) n^{3/2} A C D^{1/2} \nu^{1/2}$$

- بنابراین، پیک جریان (i_P)، وابسته به نرخ اسکن است. لیکن، پتانسیل متناظر با پیک (E_P)، مستقل از نرخ اسکن می باشد.

ولتامتری چرخه ای (واکنش برگشت پذیر)

- وابستگی جریان به نرخ اسکن ($v^{1/2}$)، نشانگر وابستگی آن به معکوس زمان ($t^{1/2}$) و در نتیجه، وابستگی جریان به پدیده نفوذ است.

- بنابراین، همانطور که گفته شد، جریان در ولتامتری چرخه ای با انتقال جرم کنترل می شود.

ولتامتری چرخه ای (واکنش برگشت پذیر)

- **دو شرط برگشت پذیر بودن واکنش**

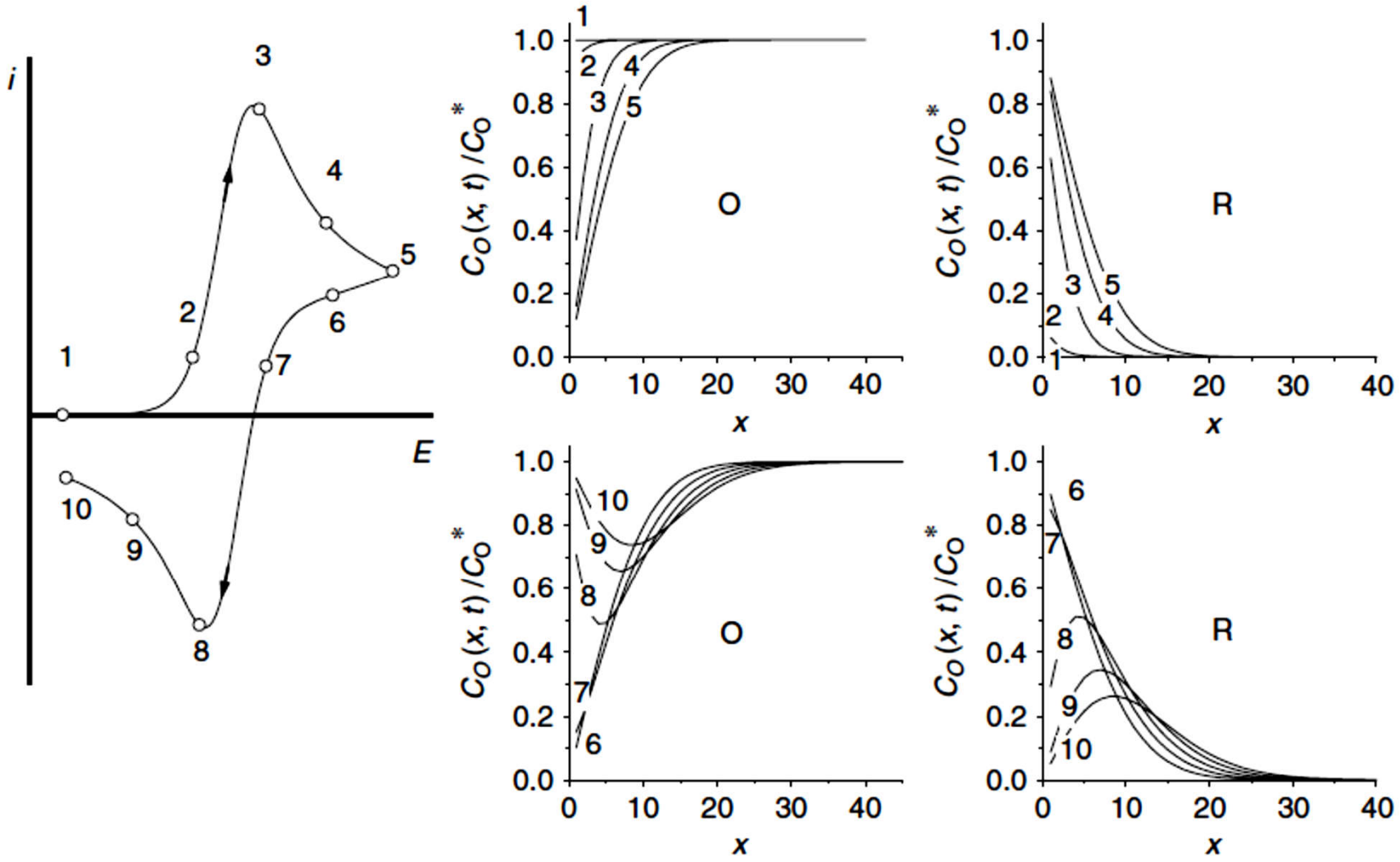
✓در یک سیستم برگشت پذیر، نسبت پیک جریان واکنش مستقیم به پیک واکنش معکوس (نسبت به پایه جریان در حال کاهش کاتدی) برابر با یک است.

$$\frac{i_{Pc}}{i_{Pa}} = 1$$

✓پتانسیل استاندارد E°، برای یک زوج واکنش برگشت پذیر، بین پیک پتانسیل واکنش مستقیم و معکوس قرار می گیرد.

$$E^{\circ} = \frac{E_{p,a} + E_{p,c}}{2}$$

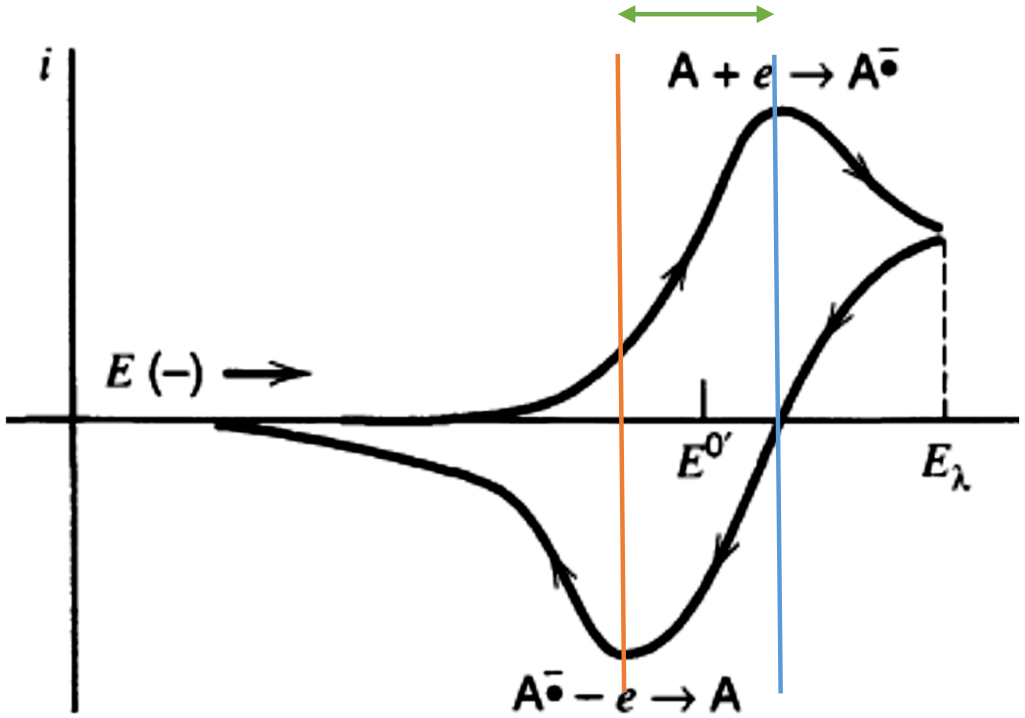
ولتامتری چرخه ای (واکنش برگشت پذیر)



ولتامتری چرخه ای (واکنش برگشت پذیر)

- در سیستم برگشت پذیر، فاصله بین پتانسیل پیک آندی و کاتدی برابر:

$$\Delta E_p = E_{p,a} - E_{p,c} = \frac{0.059}{n} \quad V$$



ولتامتری چرخه ای (واکنش برگشت پذیر)

- با محاسبه این فاصله، می توان دریافت که چند الکترون در این واکنش جابجا شده است (محاسبه مقدار n).

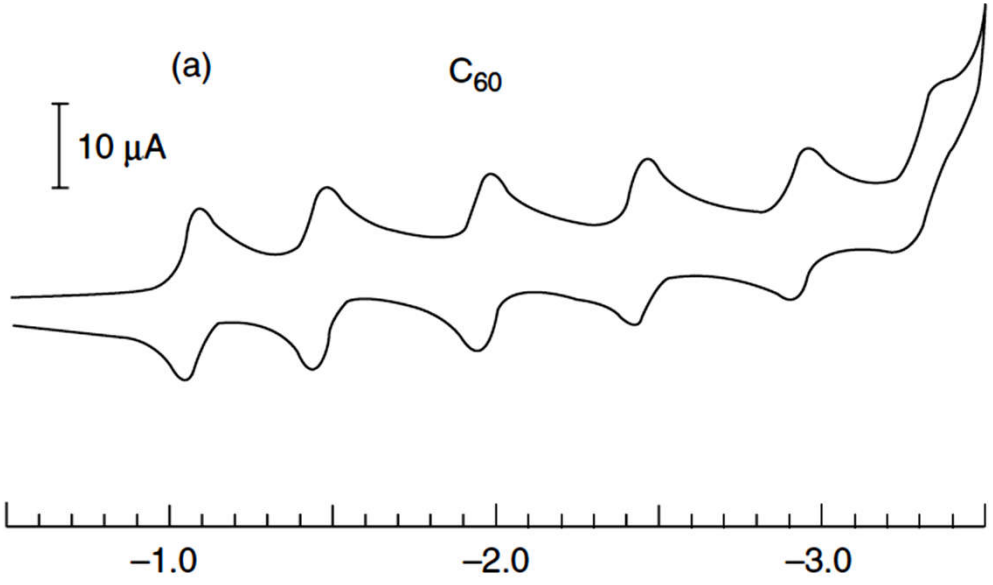
- مثلاً اگر این فاصله، ۵۹ mV باشد، یک الکترون جابجا شده است.

$$\Delta E_p = E_{p,a} - E_{p,c} = \frac{0.059}{n} \quad V$$

ولتامتری چرخه ای (واکنش برگشت پذیر)

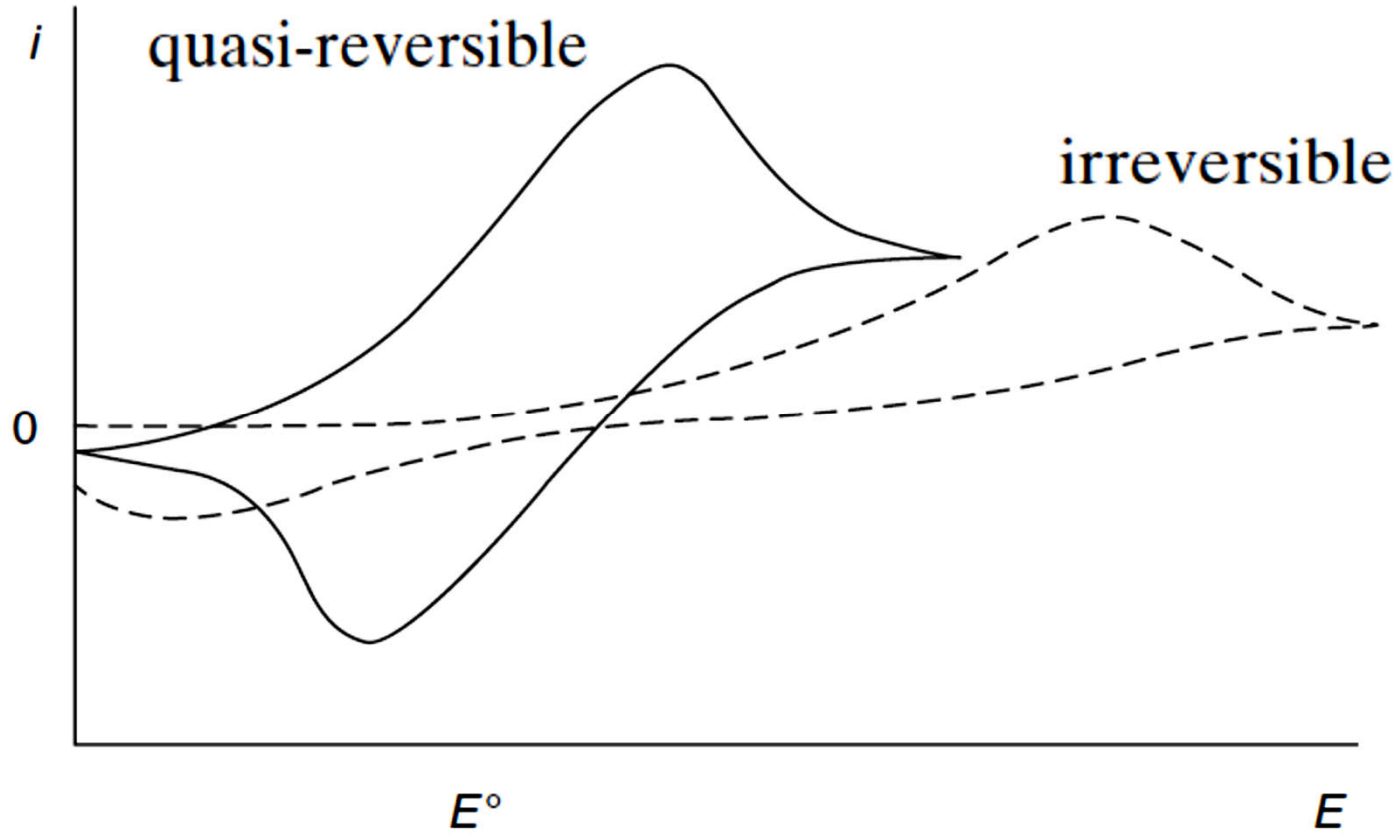
- در صورتیکه واکنش شامل انتقال چند الکترون باشد و پتانسیل استاندارد لازم برای انتقال هر الکترون بیشتر از دیگری باشد، ولتامو گرام حاصل به شکل زیر درخواهد آمد.

- **مثال:** $C_{60} + 6e^- \leftrightarrow C_{60}^{-6}$



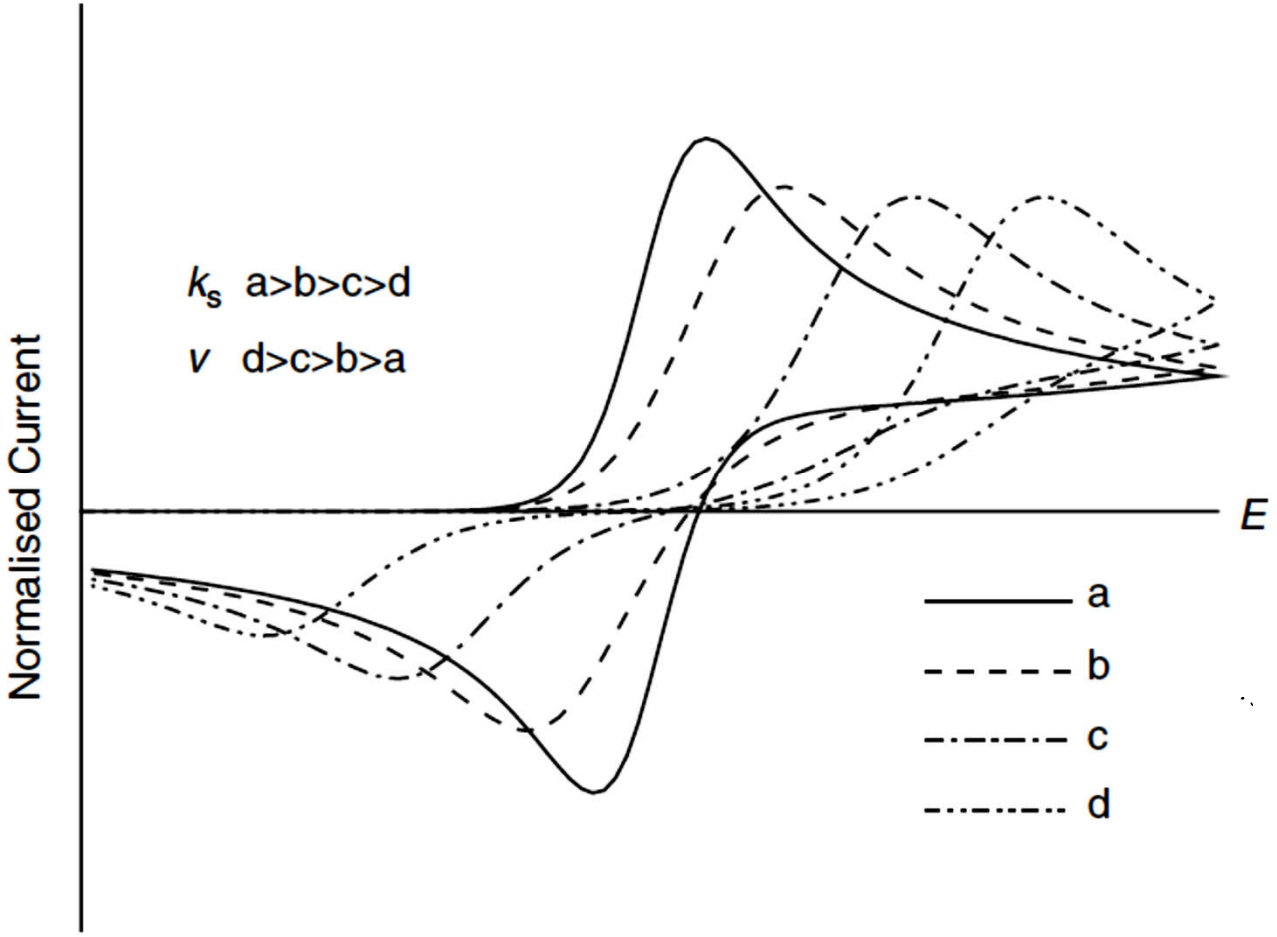
ولتامتری چرخه ای (واکنش برگشت ناپذیر)

- اندازه پیک ها در واکنش برگشت ناپذیر کوچکتر و فاصله بین آنها بیشتر است.



ولتامتری چرخه ای (واکنش برگشت ناپذیر)

- بررسی واکنش های کنترل شونده با انتقال الکترون



ولتامتری چرخه ای (واکنش برگشت ناپذیر)

- **ویژگی های ولتاموگرام های**

برگشت پذیر:

$$i_p \propto v^{1/2}$$

E_p is independent of v

$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} = \frac{59}{n}\text{ mV at } 298\text{ K}$$

$$\left|E_p - E_{p/2}\right| = \frac{59}{n}\text{ mV at } 298\text{ K}$$

$$\left|\frac{i_{pa}}{i_{pc}}\right| = 1$$

برگشت ناپذیر:

$$i_{p,c} \propto v^{1/2}$$

No reverse peak

$E_{p,c}$ shifts to higher overpotentials as v increases

$$|E_p - E_{p/2}| = \frac{48}{\alpha n}\text{ mV at } 25\,^\circ\text{C}$$