

Pomimo że równanie Butlera–Volmera można wykorzystać do przewidywania gęstości prądu w funkcji nadpotencjału, eksperymentalnie jest to przydatne tylko wtedy, gdy przepływ prądu jest ograniczony przez j_o , co oznacza że transport masy musi być wystarczająco wydajny, aby nie ograniczać prądu przez tworzącą się polaryzację stężeniową. Gęstość prądu wymiany może zmieniać się o dwukrotność dziesięciu rzędów wielkości; na przykład w reakcji $H^+ + e^- \rightarrow H_2$, j_o jest o $2 \cdot 10^{10}$ razy wyższy na elektrodzie palladowej niż na elektrodzie rtęciowej!

4.5. Wykres Tafela

Wykres logarytmu naturalnego wartości bezwzględnej gęstości prądu ($|j|$) w funkcji nadpotencjału (η) (tj. $\ln |j|$ vs η , patrz Rys. 4.7) jest nazywany wykresem Tafela. Specyficzny kształt wykresu można zrozumieć, wykorzystując równania przedstawione w podrozdziale 4.4.

Wypadkowy prąd j stanowi różnicę strumieni elektronów w każdym kierunku:

$$j = j_a - j_k = j_o \exp\left(\frac{(1-\alpha)F\eta}{RT}\right) - j_o \exp\left(\frac{-\alpha F\eta}{RT}\right)$$

Równanie upraszcza się, gdy nadpotencjał ($|\eta|$) jest duży, ponieważ jeden z dwóch członów zbliża się do zera, i w tym obszarze, wykres Tafela w przybliżeniu jest liniowy z nachyleniami $(1-\alpha)F/RT$ i $\alpha F/RT$. Jednak w obszarach bliskich potencjałowi równowagowemu ($E_{1/2}^\circ$), oba człony mają podobną wartość, a nachylenie zmienia się na $|j_o F\eta|$. Te trzy sytuacje są szczegółowo omówione poniżej:

Przy niskich nadpotencjałach (bliskim $E_{1/2}^\circ$), gdy $\eta \approx 0,01$ V to $F\eta/RT \ll 1$ i:

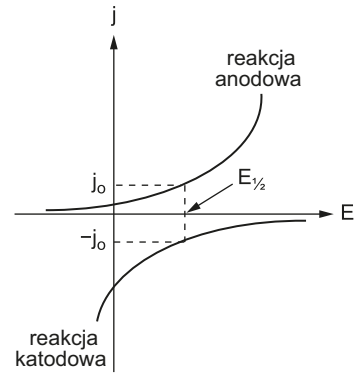
$$j \approx j_o \left\{ 1 + \frac{(1-\alpha)F\eta}{RT} \right\} - j_o \left\{ 1 + \frac{-\alpha F\eta}{RT} \right\} = j_o \left\{ 1 + \frac{(1-\alpha)F\eta}{RT} - 1 - \frac{-\alpha F\eta}{RT} \right\}$$

$$= j_o \left\{ \frac{(1-\alpha)F\eta}{RT} - \frac{-\alpha F\eta}{RT} \right\} = j_o \{ 1 - \alpha - (-\alpha) \} \frac{F\eta}{RT}$$

$$= j_o \{ 1 - \alpha + \alpha \} \frac{F\eta}{RT} = j_o \frac{F\eta}{RT}$$

$j \approx j_o \frac{F\eta}{RT}$, czyli, prąd jest proporcjonalny do nadpotencjału (prawo Ohma), co jest widoczne, gdy przedstawimy równanie

$$\text{jako } \eta \approx j \left(\frac{RT}{Fj_o} \right)$$



gdy $x \ll 1$ to $\exp(x) = 1 + x$.

Przy dużych dodatnich nadpotencjałach drugi czynnik wykładniczy jest znacznie mniejszy niż pierwszy i:

$$j = j_o \exp((1-\alpha)F\eta/RT) - j_o \exp(-\alpha F\eta/RT) \approx j_o \exp((1-\alpha)F\eta/RT)$$

co można przekształcić do równania prostej:

$$\ln|j| = ((1-\alpha)F/RT) \eta + \ln j_o$$

Podobnie, przy ujemnych nadpotencjałach drugi człon wykładniczy jest znacznie większy niż pierwszy, więc:

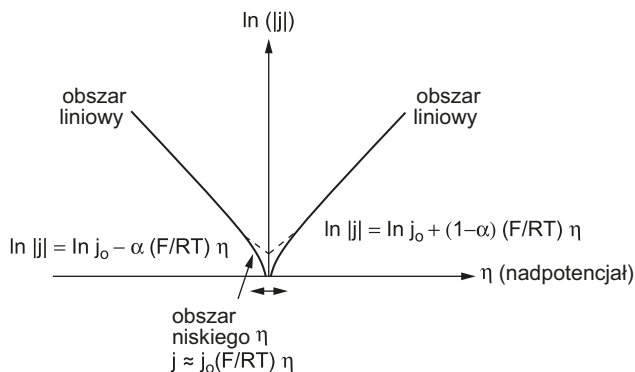
$$j = j_o \exp((1-\alpha)F\eta/RT) - j_o \exp(-\alpha F\eta/RT) \approx j_o \exp(-\alpha F\eta/RT)$$

co można przekształcić do równania linii prostej:

$$\ln|j| = (-\alpha F/RT) \eta + \ln j_o$$

Podczas rozważania równania Tafela i wykresu Tafela pokazanego na rys. 4.7 pojawia się kilka ważnych kwestii:

- Mimo że j_a i j_k nigdy nie będą równe zero, to jeśli są one równe co do wielkości, to będą się nawzajem znosić, a wypadkowy prąd (który jest mierzony) będzie wynosił zero.
- Wartość ν , którą należy zastosować w przypadku bardziej złożonych reakcji, na przykład takich, w których występuje kilka etapów (a każdy etap ma inną wartość ν), oznacza liczbę elektronów biorących udział w etapie określającym szybkość reakcji, a nie całkowitą liczbę przenoszonych elektronów. W tym aspekcie, analiza Tafela różni się od równania Nernsta i zależności gęstości prądu od stałej szybkości, gdzie brana jest pod uwagę ogólna stechiometria reakcji.
- Równanie Tafela stosuje się do aktywnych form redoks w obu przypadkach, zarówno w roztworze, jak i na powierzchni (np. również w korozji i galwanizacji).
- α dla reakcji jednoetapowej wynosi zazwyczaj 0,5.



Rysunek 4.7. Wykres Tafela dla odwracalnej pary redoks ($\alpha = 0,5$).