

## پلاریزاسیون و سینتیک

محاسبات ترمودینامیکی برای سیستم های در حال خوردگی قابل استفاده نیست، زیرا این سیستم ها در حالت تعادل نبوده و دونیمه پیل یک پیل خوردگی، همواره در حالت پلاریزه هستند.

اگر یک الکتروود در حال تعادل مانند مس را در تماس با یون های  $Cu^{2+}$  با اکتیویته واحد در نظر گرفته شود، اتمهای مس، اکسید شده (انحلال) و به صورت  $Cu^{2+}$  درآمده و در همان زمان یون های  $Cu^{2+}$  احیا شده و به  $Cu$  تبدیل خواهند شد. در حالت تعادل، سرعت اکسیداسیون ( $r_0$ ) با سرعت احیا ( $r_d$ ) برابر بوده و حالت تعادل دینامیکی برقرار است چون سرعت تبدلات بین الکتروود و محلول خیلی پایین است. اگر پتانسیل به پتانسیل آندی یا مقادیر مثبت نسبت به حالت تعادلی پلاریزه شود، واکنش انحلال اتفاق خواهد افتاد و عکس این موضوع برای پلاریزاسیون کاتدی رخ می دهد.

از آنجایی که الکترونها در تعادل دینامیکی شرکت می کنند، بنابراین سرعت تبادل بین الکتروود و یونهای محلول، به وسیله چگالی جریان بیان می شود.

هرواکنش برگشت پذیر الکتروود دارای چگالی جریان تبدالی منحصر به فردی بوده و تنها در صورتی، پتانسیل یک الکتروود به مقدار برگشت پذیر خود خواهد رسید که چگالی جریان تبدالی آن از چگالی جریان تبدالی هر حالت تعادل دیگری در سیستم به میزان قابل توجهی بیشتر باشد. این معیار، مبنای استفاده از سیستم های تعادلی خاص، به عنوان الکتروودهای مرجع است. به طور ساده می توان گفت که الکتروود مرجع، الکتروودی است که تحت شرایط معین، دارای پتانسیل الکتروود ثابت و تکرارپذیری باشد.

پتانسیل الکتروودهای دیگر در مقایسه با این الکتروود استاندارد مرجع تعیین می شود. به طور قراردادی، پتانسیل الکتروود هیدروژن نرمال یا الکتروود هیدروژن استاندارد همان پتانسیل گاز  $H_2$  در فشار یک اتمسفر است که از سطح پلاتین پلاتینه شده در محلول اسید یک نرمال متصاعد می شود و پتانسیل این الکتروود برابر با صفر فرض شده و پتانسیل الکتروودهای دیگر در مقایسه با این مرجع تعیین می شود. در حقیقت، چگالی جریان تبدالی الکتروود هیدروژن با تغییر فلز الکتروود، درجه حرارت، نوع محلول و عوامل دیگر تغییر می کند. بنابراین چگالی جریان تبدالی تصاعد هیدروژن، برای فلزات کاتدی مختلف متفاوت خواهد بود.