



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ III: Τομέας Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών

**Πειραματική μελέτη της περιοδικότητας,
διεγερσιμότητας και διπλής ευστάθειας του
ηλεκτροχημικού ταλαντωτή $\text{Fe} | \text{H}_2\text{SO}_4, \text{CuSO}_4 | \text{Cu}$**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

της

Ελένης Ανδρέου

Επιβλέπων καθηγητής

Αντώνης Καραντώνης

Αθήνα

2016

Σε όλους εκείνους που είδαν την ελπίδα σε μια βάρκα στο Αιγαίο,
σε όσους συνεχίζουν να πιστεύουν στην αλλεγγύη,
σε όσους δε σταμάτησαν ποτέ να αγωνίζονται για
το αύριο.

Ευχαριστίες

Για το επισφράγισμα των σπουδών μου στη Σχολή Χημικών Ε.Μ.Π., τη διπλωματική μου εργασία, ήταν για εμένα πολύ σημαντικό να μελετήσω ένα θέμα που θα αποτελεί, από μόνο του, κίνητρο για μια ενδιαφέρουσα και εποικοδομητική μελέτη. Για το λόγο αυτό, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντά μου καθηγητή, κ. Αντώνη Καραντώνη, τόσο για τη δυνατότητα που μου έδωσε να καταπιαστώ με ένα τέτοιο θέμα, όσο και για το χρόνο και την προσπάθεια που ο ίδιος κατέβαλλε, κάθε φορά που αυτό κρίθηκε αναγκαίο, κατά τη διάρκεια αυτής.

Μέχρι να φτάσουμε, ωστόσο, εδώ, στάθηκαν δίπλα μου κάθε στιγμή, ευχάριστη ή δυσάρεστη, οι άνθρωποι εκείνοι που μοιράστηκα μαζί τους, για πέντε χρόνια, κάθε σκέψη και συναίσθημα, στα αμφιθέατρα, τις αίθουσες, τους διαδρόμους και τα εργαστήρια αυτής της σχολής, οι συμφοιτητές, σύντροφοι και φίλοι μου. Ένα μεγάλο «ευχαριστώ», λοιπόν, σε αυτούς που έκαναν λίγο πιο χρωματιστή και ζεστή τη σχολή καθημερινά, σε αυτούς που γέλασαν, απογοητεύτηκαν, αγανάκτησαν, ανακουφίστηκαν, έχασαν και κέρδισαν μαζί μου αυτά τα πέντε χρόνια, θυμίζοντάς μου πάντα πως όλοι μαζί μπορούμε να κάνουμε τα πάντα λίγο καλύτερα, λίγο πιο ουσιαστικά. Πιστεύοντας, εν τέλει, ότι μπορεί και ν' αλλάξουμε τον κόσμο.

Ιδιαίτερα, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους συμφοιτητές και, κυρίως, φίλους μου, που καταλαβαίνουν τι σημαίνει να ανοίγεις μια αίθουσα το πρωί και να την αφήνεις πίσω σου όταν έξω έχει πέσει σκοτάδι, κατά τη διάρκεια της εξεταστικής. Εκείνους τους συμφοιτητές μου, που δεν έλειψαν ποτέ από τα «δικά μας» συλλογικά διαβάσματα, εκείνους τους φίλους μου, που συνέβαλλαν στο να περιλαμβάνονται οι εξεταστικές σε κάποιες από τις καλύτερες αναμνήσεις των σπουδών μας.

Θα ήθελα, επίσης, να ευχαριστήσω προσωπικά έναν άνθρωπο, όχι επειδή επέλεξε να με ανεχτεί, ούτε επειδή κέρδισε τη θέση ενός πολύ σημαντικού φίλου στη ζωή μου. Θέλω να πω ένα ειλικρινές «ευχαριστώ» στον κ. Γιώργο Τζανουδάκη, τον «Τζάνου», για την προσπάθεια από τη δική του πλευρά να κρατήσουμε μια υπόσχεση που δώσαμε ο ένας στον άλλο, την πρώτη στιγμή που γνωριστήκαμε: να «βγάλουμε» μαζί τη σχολή! Και όντως, δεν έλειψε από κανένα διάβασμά μας, από καμιά εξέταση, από καμιά επιτυχία, καμιά αποτυχία μας και αποδείχτηκε ένας πολύ καλός φίλος σε πολλά περισσότερα από όσα μπορεί να συμβούν στα πλαίσια μιας σχολής.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τη μαμά, τον μπαμπά και τον αδερφό μου για λόγους που δε θα μπορούσα ποτέ να συμπυκνώσω ή να εξηγήσω με κάποιες απλές λέξεις. Τους ευχαριστώ, κυρίως, για αυτό που είναι οι ίδιοι, γιατί μου έδωσαν μια πολύ όμορφη βάση να χτίσω πάνω της τα δικά μου λάθη. Ευχαριστώ τη Νένα μου, που μου διάβασε πρώτη τον «Μικρό Πρίγκιπα». Ευχαριστώ και όλη την υπόλοιπη οικογένειά μου, που μου παρείχε το πιο αντιφατικό και, άρα, παραγωγικό πλαίσιο για να διαμορφώσω κι εγώ μια... κάποια προσωπικότητα.

Περίληψη

Πρόσφατες μελέτες έχουν δείξει ότι δίκτυα που αποτελούνται από ηλεκτροχημικούς ταλαντωτές, μπορούν να λειτουργούν ως Γεννήτριες Κεντρικού Προτύπου (CPG). Οι Γεννήτριες Κεντρικού Προτύπου αποτελούν δομικές και λειτουργικές αλληλουχίες νευρώνων, οι οποίες έχουν τη δυνατότητα να παράγουν συγκεκριμένους ρυθμούς, χωρίς την επιβολή εξωτερικής τροφοδότησης οποιουδήποτε είδους. Στην παρούσα εργασία, τα δίκτυα αυτά αναπαρίστανται πειραματικά με αυτόνομους ηλεκτροχημικούς ταλαντωτές.

Στόχος αυτής της εργασίας είναι η πειραματική μελέτη της περιοδικότητας, διεγερσιμότητας και διπλής ευστάθειας του ηλεκτροχημικού ταλαντωτή $Fe | H_2SO_4, CuSO_4 | Cu$, που αποτελεί ένα στοιχείο του δικτύου. Η διάταξη που χρησιμοποιήθηκε αποτελείται από μια άνοδο σιδήρου και μια κάθοδο χαλκού εμβαπτισμένες σε ηλεκτρολυτικό διάλυμα θειικού οξέος και θειικού χαλκού. Η απαιτούμενη κάθε φορά τάση εφαρμόζεται μέσω μιας πηγής δυναμικού γαλβανικά μονωμένων πολλαπλών καναλιών, η οποία επιτρέπει τον έλεγχο του δυναμικού στα επί μέρους ζεύγη ηλεκτροδίων. Τα καταγραφικά συστήματα αποτυπώνουν την ηλεκτρική απόκριση (ρεύμα ή δυναμικό) του συστήματος.

Προηγούμενες μελέτες έδειξαν ότι ένα τέτοιο δίκτυο, αποτελούμενο από τέσσερα ζεύγη ηλεκτροδίων, μπορεί να παράγει τέσσερα διαφορετικά πρότυπα που αντιστοιχούν σε τέσσερα διαφορετικά είδη κίνησης τα οποία παρατηρούνται σε ασπόνδυλα και σπονδυλωτά. Στην παρούσα εργασία διερευνήθηκε η δυνατότητα του δικτύου να ορίσει συγκεκριμένες συμπεριφορές, καθώς και το αν μπορούν οι συμπεριφορές αυτές να ελεγχθούν με κάποιο τρόπο, άρα να προβλέπεται κάθε φορά και υπό οποιαδήποτε επιβολή η τελική απόκριση του συστήματος. Μελετήθηκαν, λοιπόν, τα εξής: (α) η μετάβαση από μια κατάσταση ηρεμίας σε κατάσταση μόνιμης εγρήγορσης, (β) η μετάβαση από μια κατάσταση μόνιμης εγρήγορσης σε κατάσταση ηρεμίας, (γ) η μετάβαση από μια κατάσταση ηρεμίας σε κατάσταση στιγμιαίας εγρήγορσης και (δ) ο έλεγχος της συμπεριφοράς του συστήματος.

Για να επιτευχθούν οι παραπάνω λειτουργίες διερευνήθηκε η επίδραση δύο διαφορετικών ειδών διεγέρσεων. Στην πρώτη περίπτωση, η διέγερση ήταν ηλεκτρικής φύσης, και επιδρούσε στο σύστημα μεταβάλλοντας την κατανομή του ηλεκτρικού δυναμικού μέσα στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα. Η διέγερση αυτή είχε ως αποτέλεσμα να επιταχύνει την απόκριση του συστήματος, δηλαδή να μειώνει την περίοδο των αυτόνομων ταλαντώσεων. Επίσης, η ίδια διέγερση μεγαλύτερης έντασης οδηγούσε στην παύση των ταλαντώσεων. Και οι δύο παραπάνω επιδράσεις ήταν αντιστρεπτές, δηλαδή η παύση της διέγερσης επανέφερε το σύστημα στην αρχική του κατάσταση. Στη δεύτερη περίπτωση, η διαταραχή ήταν χημικής φύσεως και επιβαλλόταν στο ηλεκτρόδιο που είχε το ρόλο της αναφοράς. Η διέγερση αυτή είχε ως αποτέλεσμα τη μετάβαση του συστήματος μεταξύ δύο στατικών καταστάσεων, με ταυτόχρονη γέννηση ταλαντώσεων. Και η διέγερση αυτή ήταν αντιστρεπτή.

Abstract

Recent studies have shown that networks consisting of electrochemical oscillators, can function as Central Pattern Generators (CPG's). The Central Pattern Generators are structural and functional neuron sequences which are able to produce specific rhythms without imposing external supply of any kind. In this work, these networks, are represented experimentally by autonomous electrochemical oscillators.

The aim of this work is the experimental study of periodicity, excitability and bistability of the electrochemical oscillator $\text{Fe} | \text{H}_2\text{SO}_4, \text{CuSO}_4 | \text{Cu}$, as a network element. The apparatus used consists of an iron anode and a copper cathode immersed in an electrolytic solution of sulfuric acid and copper sulfate. The required, each time, voltage is applied through a potential galvanically insulated multi-channel source, which allows the control of parameters in the individual electrode pairs. The recording systems store the electrical response (current or potential) of the system.

Previous studies have shown that such a network, consisting of four pairs of electrodes, can generate four different patterns corresponding to four different types of locomotion, which are observed both in invertebrates and vertebrates. In this study, we investigated the ability of the system to exhibit specific behaviors, and whether these behaviors can be controlled in some way, so as the final response of the system can be provided, at any time and under any imposition. So, the following four behaviors have been studied: (a) the transition from a quiescent state into permanent waking state, (b) the transition from a permanent waking state at rest, (c) the transition from a quiescent state to a momentary waking state and (d) the verification of system behavior.

In order to achieve the above functions, we studied the effect of two different types of excitation. In the first case, the excitation was of electrical nature and it was influencing the system by changing the potential distribution of the solution. This excitation caused the acceleration of the system, that is the decrease of the oscillation period. Moreover, the same type of strong excitation resulted in the disappearance of oscillations. Both effects were reversible, in the sense that the system returned back to its previous state in the absence of the excitation. In the second case, the excitation was of chemical nature and it was acting on the quasi-reference electrode. This excitation resulted in a transition between two steady states with the simultaneous appearance of current oscillations. This type of excitation was, also, reversible.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ.....	3
ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	5
ABSTRACT.....	7
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ.....	9
1) ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	11
1.1 Γεννήτριες κεντρικού προτύπου (CPG's).....	11
1.1.1. Ορισμός.....	11
1.1.2. Οι υποθέσεις «περιφερειακού» και «κεντρικού» ελέγχου....	11
1.1.3. Μηχανισμοί των Γεννητριών Κεντρικού Προτύπου.....	11
1.1.4. Ο ρόλος της αισθητήριας ανατροφοδότησης στη Γεννήτρια Μοτίβων Κίνησης.....	13
1.1.5. Συστήματα εντολών, διαμόρφωση και επιλογή απόκρισης.....	14
1.2 Το φαινόμενο του συγχρονισμού.....	15
1.2.1. Γενικά.....	15
1.2.2. Κλείδωμα φάσης.....	16
1.2.3. Διπλή ευστάθεια ταλαντούμενων δικτύων.....	18
1.2.4. Διεγερσιμότητα ταλαντούμενων δικτύων.....	21
1.2.5. Περιοδικότητα ταλαντούμενων δικτύων.....	22
2) ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ.....	23
2.1 Γενικά.....	23
2.1.1. Ο ρόλος της διεπιφάνειας.....	23
2.1.2. Μεταφορά ιοντικής μάζας.....	24
2.1.3. Μοντελοποίηση και προσομοίωση.....	24
2.2 Ένα θεωρητικό ηλεκτροχημικό μοντέλο για την αναπαράσταση ενός ταλαντούμενου ζεύγους ηλεκτροδίων.....	25
2.2.1. Γενικεύσεις και παραδοχές.....	25
2.2.2. Η διατήρηση του φορτίου.....	26
2.2.3. Εξισώσεις κινητικής.....	28

2.2.4.	Ισοζύγια μάζας.....	30
2.2.5.	Αποτελέσματα μοντέλου.....	32
2.3	Ηλεκτροχημεία του ηλεκτροχημικού ταλαντωτή Fe H₂SO₄, CuSO₄ Cu.....	37
3)	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	39
4)	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....	41
4.1	Αλληλεπίδραση μέσω ηλεκτρικού πεδίου.....	41
4.2	Σύζευξη αυτόνομων ταλαντωτών.....	47
4.3	Επιβολή εξωτερικών αντιστάσεων σε δίκτυα αυτόνομων ταλαντωτών.....	67
4.4	Μελέτη της κατανομής του επιβαλλόμενου δυναμικού με εξωτερική σύνδεση βολτομέτρων.....	72
4.5	Πειράματα σε παλμογράφο.....	86
4.6	Ψεκασμός του ηλεκτροδίου Cu του αυτόνομου ταλαντωτή με πυκνό διάλυμα CuSO ₄ με τη βοήθεια περισταλτικής αντλίας.....	92
5)	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	95
6)	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	97

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1. Γεννήτριες κεντρικού προτύπου (Central Pattern Generators)

1.1.1. Ορισμός

Οι Γεννήτριες Κεντρικού Προτύπου (Γ.Κ.Π.) αποτελούν δομικές και λειτουργικές αλληλουχίες νευρώνων, οι οποίες έχουν τη δυνατότητα να παράγουν συγκεκριμένους ρυθμούς, χωρίς την επιβολή εξωτερικής τροφοδότησης οποιουδήποτε είδους. Η παραγωγή της ρυθμικής δραστηριότητας, κάθε φορά, μπορεί να οφείλεται είτε σε ενδογενείς ιδιότητες των μεμονωμένων νευρώνων, που εμφανίζουν βηματική απόκριση (pacemaker-driven CPG's), είτε σε αλληλεπιδράσεις μεταξύ των συνάψεων των νευρώνων (ταλαντωτές δικτύου) [Volko, 2009, 1].

1.1.2. Οι υποθέσεις «περιφερειακού» και «κεντρικού» ελέγχου

Ως τις αρχές του 20^{ου} αιώνα, η παραγωγή ρυθμικών κινήσεων (περπάτημα, κολύμπι κ.α.) αποδίδοταν στην αλυσιδωτή αλληλεπίδραση αντανάκλασεων (reflexes) μεταξύ των νευρώνων, οι οποίες λογίζονταν ως οι βασικές λειτουργικές μονάδες του νευρικού συστήματος.

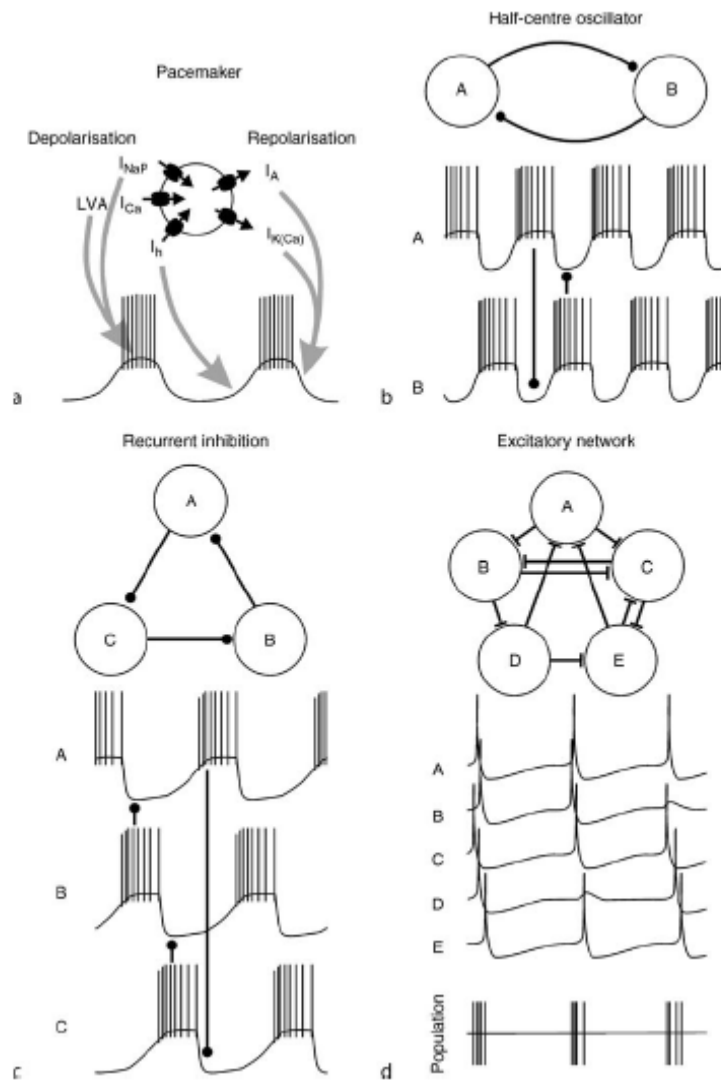
Μετά από πληθώρα επιστημονικών ερευνών, τόσο σε σπονδυλωτά, όσο και σε ασπόνδυλα, η υπόθεση «κεντρικού» ελέγχου ήταν αυτή που επικράτησε, πλέον, έναντι της πρώτης. Σύμφωνα, με την υπόθεση αυτή και συγκεκριμένα για ό,τι αφορά στην κίνηση των οργανισμών – στην οποία και επικεντρώνεται η μελέτη της συγκεκριμένης εργασίας – τα ρυθμικά μοτίβα των εναλλασσόμενων συσπάσεων των καμπτήρων και των εκτεινόντων μυών κατά την κίνηση, παράγονται «κεντρικά» από τον μυελό των οστών, χωρίς να απαιτείται εξωτερική αισθητηριακή ανατροφοδότηση μέσω των συμβαλλόμενων μυών.

Η υπόθεση «κεντρικού» ελέγχου θεωρείται, στις μέρες μας, η βασική αρχή οργάνωσης των νευρώνων, ενώ έχει παρατηρηθεί και θεμελιωθεί η άποψη πως οποιαδήποτε φασική αισθητηριακή ανατροφοδότηση επηρεάζει την τελική απόκριση κάθε Γεννήτριας Κεντρικού Προτύπου.

1.1.3. Μηχανισμοί των Γεννητριών Κεντρικού Προτύπου

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, η ρυθμική δραστηριότητα αποτυπώνεται είτε βηματικά, είτε μέσω ταλαντώσεων.

Στην πρώτη περίπτωση, οι Γεννήτριες Κεντρικού Προτύπου λειτουργούν ως βηματοδότες, οι οποίοι ενεργοποιούνται από νευρώνες που παρουσιάζουν την εγγενή ιδιότητα «εκρηκτικών» ή «θυσανωειδών» σημάτων (Σχ. 1) [Volko, 2009, 2].



Σχήμα 1. Γεννήτρια Κεντρικού Προτύπου. Διαγράμματα σημαντικών μηχανισμών παραγωγής ρυθμικών αποκρίσεων μέσω Γ.Κ.Π.. (α) Γ.Κ.Π.-Βηματοδότης. Το πάνω διάγραμμα παρουσιάζει σημαντικά κανάλια ιόντων, υπεύθυνα για τις εγγενείς ιδιότητες που οδηγούν σε «εκρηκτικά» σήματα (I_{NaP} : συνεχής ροή Na^+ , LVA I_{Ca} : συνεχής ροή Ca^{+2} παραγόμενη από χαμηλά δυναμικά, $I_{K(Ca)}$: ροή K^+ ανεξάρτητη από τα ιόντα Ca^{+2} , I_A : αργά παραγόμενη ροή K^+ , I_h : ρεύμα υπερπόλωσης εσωτερικά («προς τα μέσα» παραγόμενο). Το χαμηλότερο στίγμα αποτυπώνει μια σχηματική αναπαράσταση της ηλεκτρικής συμπεριφοράς ενός νευρώνα-βηματοδότη. Τα γκρι βέλη υποδεικνύουν τα κανάλια ιόντων που είναι υπεύθυνα για τις διαφορετικές φάσεις των «εκρηκτικών» σημάτων. (b-d) Σχηματική αναπαράσταση των διαμορφώσεων δικτύου τριών τύπων ταλαντωτών δικτύου. Τα πρώτα διαγράμματα κάθε πίνακα αποτυπώνουν τη συνδεσιμότητα μεταξύ των στοιχείων του δικτύου. Οι κύκλοι σημειώνουν ανασταλτικές συνάψεις, Circles denote inhibitory synapses, ενώ οι μπάρες δηλώνουν διεγερτικές συνάψεις. Τα ίχνη κάτω από τα διαγράμματα αποτυπώνουν το μοτίβο της δραστηριότητας στα αντίστοιχα επισημασμένα στοιχεία του δικτύου [Volko, 2009, 2].

Σε αντίθεση με τους βηματοδότες, οι ταλαντωτές δικτύου παράγουν ρυθμικές αποκρίσεις μέσω συναπτικών συνδέσεων των νευρώνων που σχηματίζουν την εκάστοτε Γ.Κ.Π.

Πρώτο επιτυχές μοντέλο ταλαντωτή δικτύου αποτελεί αυτό του «ημίκεντρου» (half-centre) ταλαντωτή (Σχ. 1b). Η ικανότητα παραγωγής ρυθμικών αποκρίσεων του δικτύου οφείλεται στις συναπτικές συνδέσεις δύο ανταγωνιστικών νευρώνων ή πληθυσμών νευρώνων, που ονομάζονται «ημίκεντρα» (half-centers).

Για τη σωστή λειτουργία του συστήματος είναι απαραίτητη η ύπαρξη ενός μηχανισμού αποκατάστασης, ο οποίος θα αποτρέπει την ταυτόχρονη ανασταλτική δράση των δύο «ημίκεντρων», επιτρέποντας τη ζητούμενη εναλλαγή τους.

Η διέγερση της Γ.Κ.Π. επιδρά ανασταλτικά για το ένα «ημίκεντρο», επιτρέποντας στο δεύτερο να εξέλθει από την καταστολή και να διεγείρει αντίστοιχα το πρώτο, συνεχίζοντας μια αλληλουχία δράσεων που οδηγούν στην παραγωγή ενός εναλλασσόμενου ρυθμού δύο φάσεων.

Ένα νευρωνικό δίκτυο αποτελούμενο από τρεις νευρώνες/πληθυσμούς νευρώνων με αλληλουχία ανασταλτικών συνδέσεων (Σχ. 1c), μπορεί να θεωρηθεί μια επέκταση του ταλαντωτή «ημίκεντρων» που παράγει ένα μοτίβο δραστηριότητας τριών φάσεων. Σε αυτή την περίπτωση, δεν απαιτείται ανασταλτικός μηχανισμός, μιας και ο ένας από τους τρεις νευρώνες/πληθυσμούς νευρώνων θα βρίσκεται πάντα σε φάση ανάκαμψης.

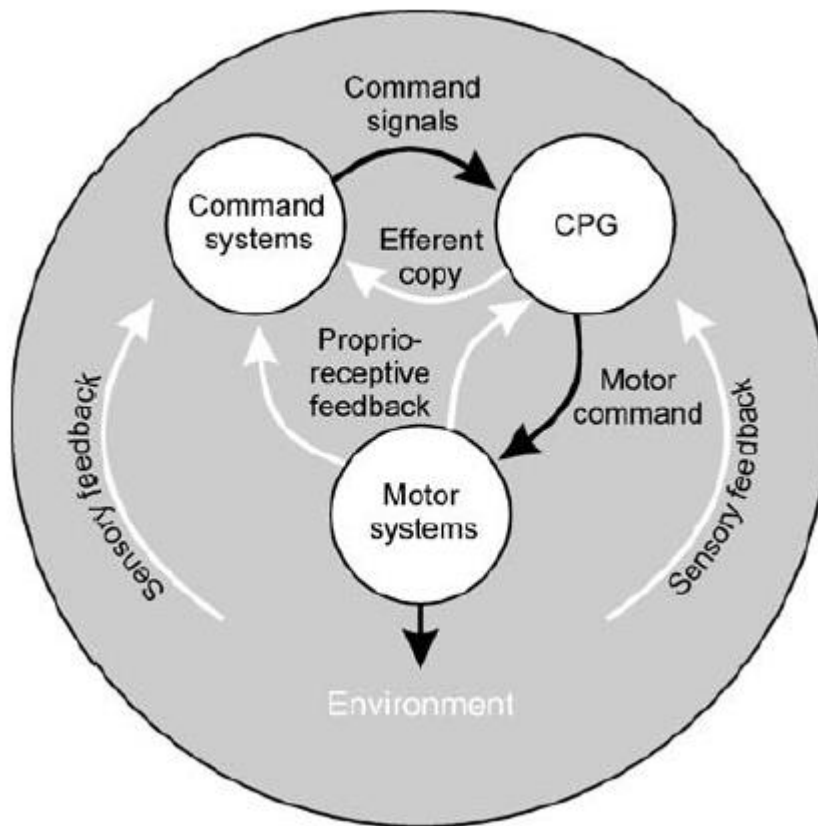
Τόσο υπολογιστικά, όσο και πειραματικά, έχει προβλεφθεί και επιβεβαιωθεί πως νευρωνικά δίκτυα που συνδέονται αποκλειστικά μέσω διεγερτικών συνδέσεων δε χρειάζονται ενδιάμεσους νευρώνες-βηματοδότες. Αποτελούν, ουσιαστικά, συστήματα διπλής ευστάθειας, με την εξωτερική τροφοδοσία να συγχρονίζει τις δράσεις των νευρώνων σε έναν πληθυσμό και να οδηγεί σε «εκρηκτικά» σήματα (Σχ. 1d).

Μεγάλης κλίμακας μελέτες σε ασπόνδυλα και σπονδυλωτά, έχουν αποδείξει πως μια Γ.Κ.Π. δεν επαφίεται σε έναν μόνο μηχανισμό παραγωγής ρυθμών, αλλά συνδυάζει περισσότερους, γι' αυτό και πρέπει να θεωρείται μια υβριδική Γ.Κ.Π.

1.1.4. Ο ρόλος της αισθητήριας ανατροφοδότησης στη Γεννήτρια Μοτίβων Κίνησης

Ενώ τα πειράματα που έχουν πραγματοποιηθεί σε απομονωμένες Γ.Κ.Π. καταδεικνύουν ότι οι βασικές ιδιότητες παραγωγής των διαφόρων ρυθμών δεν απαιτούν αισθητηριακές πληροφορίες, αγνοούν το ρόλο της αισθητηριακής ανατροφοδότησης στην παραγωγή του.

Ωστόσο, οι Γ.Κ.Π. στους οργανισμούς δε λειτουργούν μεμονωμένα, αλλά αλληλεπιδρούν συνεχώς με περιφερειακά αισθητήρια όργανα (Σχ. 2) [Volko, 2009, 3].



Σχήμα 2. Διάγραμμα των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των συστημάτων ελέγχου, των Γ.Κ.Π., των συστημάτων κίνησης και του περιβάλλοντος. Τα μαύρα βέλη αναπαριστούν τα σήματα ελέγχου και τα λευκά βέλη τα σήματα ανατροφοδότησης [Volko, 2009, 3]

Συνολικά, η αισθητηριακή ανατροφοδότηση πληρεί τρεις βασικές λειτουργίες. Πρώτον, μπορεί να παρέχει ένα διορθωτικό μηχανισμό για την προσαρμογή της δραστηριότητας της Γ.Κ.Π. σε απρόβλεπτο περιβάλλον. Δεύτερον, μπορεί να παρέχει συνθήματα χρονισμού σχετικά με τις τρέχουσες δραστηριότητες με αποτέλεσμα τη σταθεροποίηση των μοτίβων, ενώ, τρίτον, παρέχει πληροφορίες σχετικά με τη θέση του σώματος ή ένα άκρο μέσα στο χώρο, γεγονός σημαντικό για την προσαρμογή και τον προγραμματισμό περαιτέρω κινήσεων. Έτσι, στα περισσότερα συστήματα οι μηχανισμοί κεντρικής παραγωγής μοτίβων και οι μηχανισμοί αισθητήριας ανατροφοδότησης είναι στενά συνδεδεμένοι και αλληλεπιδρούν για να παράγουν την τελική ρυθμική απόκριση.

1.1.5. Συστήματα εντολών, διαμόρφωση και επιλογή απόκρισης

Δραστηριότητες οι οποίες παράγονται από Γ.Κ.Π. μπορούν να είναι ενεργές συνεχώς, καθ' όλη τη διάρκεια της ζωής ενός οργανισμού (π.χ. αναπνοή θηλαστικών), ή μπορεί να εμφανίζεται ξαφνικά προκαλούμενες από κάποιο μεμονωμένο ερέθισμα (π.χ. απόκριση διαφυγής ψαριών). Η μελέτη των

συστημάτων ελέγχου που οδηγούνται από κάποια Γ.Κ.Π. επικεντρώθηκε κυρίως σε σαφώς καθορισμένες και μεμονωμένες συμπεριφορές που ενεργοποιούνται αξιόπιστα από ένα συγκεκριμένο ερέθισμα.

Τα αποτελέσματα αυτών των μελετών έδωσαν τη δυνατότητα εντοπισμού συγκεκριμένων νευρώνων, των λεγόμενων νευρώνων εντολών, που δίνουν το έναυσμα για μια συγκεκριμένη δραστηριότητα/συμπεριφορά μιας Γ.Κ.Π. Ο ορισμός του τι αποτελεί τελικά έναν νευρώνα εντολών αποτέλεσε αντικείμενο συζήτησης μιας και είναι πολύ ισχυρή η άποψη πως μόνο νευρώνες που είναι και αναγκαίοι και επαρκείς για την έναρξη μιας συγκεκριμένης διεργασίας/συμπεριφοράς θα πρέπει να λογίζονται νευρώνες εντολών. Ωστόσο, πολύ λίγοι νευρώνες πληρούν, στην πραγματικότητα, αυτά τα αυστηρά κριτήρια.

Οι Γ.Κ.Π., τέλος, είναι ευέλικτες και μπορούν να παράγουν διαφορετικά μοτίβα, ανάλογα με τη φύση του ερεθίσματος και τις απαιτήσεις του οργανισμού [Volko, 2009, 4].

1.2. Το φαινόμενο του συγχρονισμού

1.2.1. Γενικά

Τόσο στη φύση, όσο και στη σφαίρα της τεχνολογίας και της ίδιας της κοινωνίας, η έννοια του συγχρονισμού αποτελεί αντικείμενο εντατικής μελέτης. Κάθε είδος συστήματος παρουσιάζει μια εγγενή τάση προς την αρμονία και την τάξη, αναδεικνύοντας συνεχώς την αυθόρμητη αναζήτηση της αυτο-οργάνωσης.

Με βάση, λοιπόν, τα χαρακτηριστικά αυτά υιοθετείται, στα πλαίσια της συγκεκριμένης εργασίας, η περιγραφή του φαινομένου του συγχρονισμού ως η ιδιότητα αντικειμένων διαφορετικής φύσης να σχηματίζουν ένα κοινό καθεστώς λειτουργίας, λόγω αλληλεπίδρασης ή επιβολής [Osipov, 2007].

Ο συγχρονισμός μελετάται σήμερα ως κύριο αντικείμενο της επιστήμης των μη-γραμμικών συστημάτων, ενώ η θεωρία του διακρίνεται σε τρία μεμονωμένα θέματα:

(α) *Κλασική θεωρία συγχρονισμού*, που μελετά φαινόμενα μεταξύ συζευγμένων περιοδικών, αυτοταλαντούμενων συστημάτων,

(β) *Χαοτικός συγχρονισμός*, που μελετά τον τρόπο αλληλεπίδρασης επιμέρους χαοτικών ταλαντωτών σε ένα συνολικότερο σύστημα/δίκτυο ταλαντωτών,

(γ) *Φαινόμενα που προσομοιάζουν αυτό του συγχρονισμού*, στον ήχο και τα διεγέρσιμα συστήματα.

Τα φαινόμενα που μελετώνται στα πλαίσια της παρούσας εργασίας και αφορούν έναν ταλαντωτή, υπακούουν στις αρχές της κλασικής θεωρίας, η οποία βασίζεται στην παρατήρηση πως ένα αυτο-ταλαντούμενο σύστημα, που

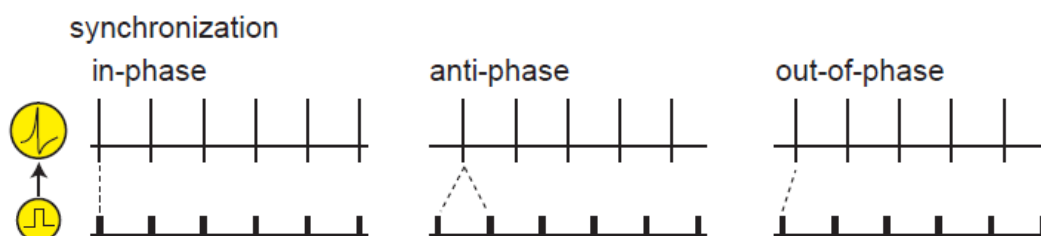
παράγει ταλαντώσεις με συγκεκριμένη περίοδο (T), τείνει να ακολουθήσει ένα εξωτερικό σήμα, αν τεθεί υπό την επίδραση εξωτερικής επιβολής και να εξισώσει το δικό του με αυτό. Το φαινόμενο ονομάστηκε *εξωτερικός συγχρονισμός*, ενώ η επιβαλλόμενη εξωτερική «δύναμη» δεν είναι άλλη από τη συχνότητα του εξωτερικού σήματος (f_{ext}), ή ακόμα ορθότερα, η διαφορά αυτής με την εγγενή συχνότητα του συστήματος (f_0).

Για την περίπτωση, της ασθενούς αμοιβαίας σύζευξης δύο ή περισσότερων ταλαντωτών, εισήχθει αντίστοιχα η έννοια του *αμοιβαίου συγχρονισμού*. Αναγκαία προϋπόθεση για την παρατήρηση της συγκεκριμένης συμπεριφοράς αποτελεί η ύπαρξη μιας ελάχιστης διαφοράς στις περιόδους (T_i) των διαφορετικών ταλαντωτών.

Το γεγονός πως όλα τα παραπάνω φαινόμενα και συμπεριφορές παρατηρούνται σε βιολογικά συστήματα, όπως ένας νευρωνικός κόμβος, ανάγει τη μελέτη της περιοδικότητας, διεγερσιμότητας και διπλής ευστάθειάς τους σε μελέτη που αποδεικνύεται ιδιαίτερα χρήσιμη και εξαιρετικά ενδιαφέρουσα στο πλαίσιο της μελέτης της φυσιολογίας των έμβιων όντων.

1.2.2. Συγχρονισμός κλειδώματος φάσης

Για να θεωρηθεί πως δύο περιοδικά σήματα συγχρονίζονται θα πρέπει οι παλμοί να παρατηρούνται την ίδια στιγμή ή με μια συγκεκριμένη αναλογία φάσεων (Σχ. 3) [Izhikevich, 2007].

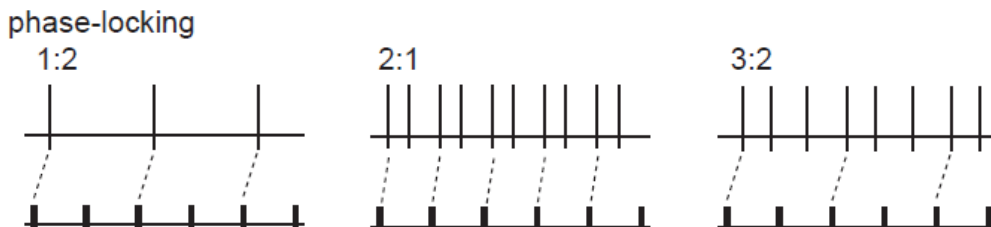


Σχήμα 3. Παραδείγματα θεμελιωδών τύπων συγχρονισμού τονικής δραστηριότητας υπό την επίδραση περιοδικών παλμών [Izhikevich, 2007, 1]

Η περίπτωση του συγχρονισμού κλειδώματος φάσης αφορά στην περίπτωση που παρατηρείται μηδενική διαφορά φάσης ανάμεσα στις ταλαντώσεις δύο ή περισσότερων ταλαντωτών. Τότε, όποια κι αν είναι η εγγενής διαφορά φάσης $\phi - \phi_e$ ενός ταλαντωτή, το σημείο που κλειδώνει η φάση μετατοπίζεται πάντα προς τη στατική ισορροπία προκειμένου η συνολική διαφορά φάσης $\phi = \phi_e + \phi^0$, μέχρι δηλαδή η φάση του ταλαντωτή να κλειδώσει λόγω της επιβολής. Μια τέτοια συμπεριφορά παρατηρείται ακόμα και όταν η επιβολή είναι εξαιρετικά ασθενής. Όσο πιο ασθενής η επιβολή, τόσο περισσότερο χρόνο χρειάζεται το σύστημα να κλειδώσει τις επιμέρους φάσεις των ταλαντωτών από τους οποίους αποτελείται. Αν, λοιπόν, σκεφτεί κανείς πως στην περίπτωση μιας εξαιρετικά ασθενούς επιβολής η συχνότητα του ταλαντωτή και της επιβολής

παρουσιάζουν εξ αρχής ίδια σχεδόν τιμή, η επίτευξη συγχρονισμού σε αυτή την περίπτωση είναι ιδιαίτερα απαιτητική, μιας και ο συγχρονισμός απαιτεί για την εμφάνισή του μια σταθερή σχέση φάσεων [Pikovsky, 2001].

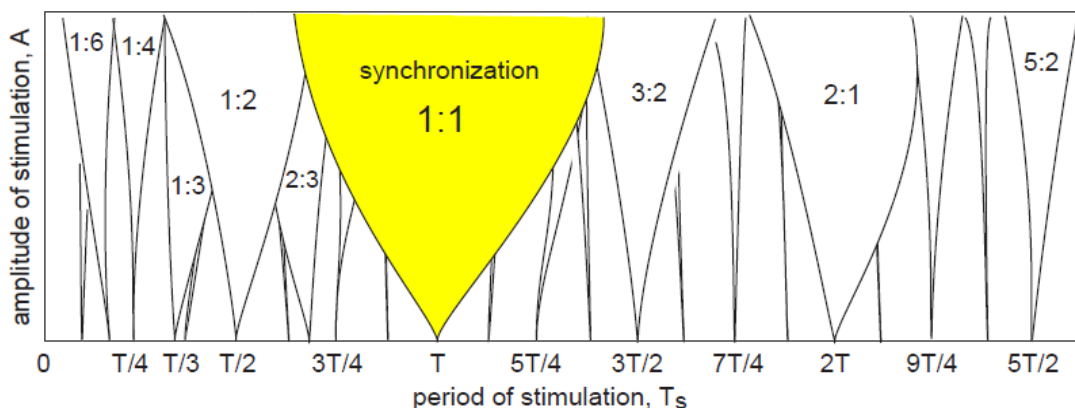
Έτσι, λοιπόν, το κλείδωμα φάσεων παρατηρείται όταν ο ταλαντωτής εμφανίζει μια κορυφή (p) για κάθε επιβαλλόμενο παλμό (q) (Σχ. 4) [Izhikevich, 2007, 2].



Σχήμα 4. Περιπτώσεις συγχρονισμού κλειδώματος φάσης με διαφορετική αναλογία φάσεων [Izhikevich, 2007, 2]

Επειδή όταν αναφερόμαστε σε συγχρονισμό δύο ταλαντωτών εννοούμε, πρακτικά, ότι οι περίοδοί τους παρουσιάζουν μια σχέση της μορφής $pT \approx qT_s$, για να παρατηρηθεί το φαινόμενο θα πρέπει ο επιβαλλόμενος παλμός να έχει περίοδο T_s επαρκώς παραπλήσια με την περίοδο T του αυτόνομου ταλαντωτή.

Για το λόγο αυτόν, η περιοχή των ταλαντώσεων συρρικνώνεται όσο μειώνεται το πλάτος A των ταλαντώσεων, προσομοιάζοντας, έτσι, «γλώσσες», τις λεγόμενες «γλώσσες Arnold», σε ένα διάγραμμα $A - T_s$, όπως παρουσιάζεται στο Σχ. 5 [Izhikevich, 2007, 3].



Σχήμα 5. «Γλώσσες» Arnold [Izhikevich, 2007, 3]

1.2.3. Διπλή ευστάθεια

Ας υποθέσουμε ένα δυναμικό σύστημα της μορφής

$$\dot{x} = f(x, \mu) \quad (1)$$

$$x \in \mathbb{R}^n, \mu \in \mathbb{R}^k.$$

Αν η παράμετρος μ μεταβάλλεται είναι πιθανόν να προκληθούν ποιοτικές αλλαγές στη λύση της Εξ. (1) για κάποιες από τις διαφορετικές τιμές της παραμέτρου. Αυτές οι ποιοτικές αλλαγές αποτελούν τις **διακλαδώσεις** (bifurcations). Οι πιο απλές από αυτές είναι οι στατικές διακλαδώσεις [Karantonis, 2000, 1].

Ειδικότερα, αν θεωρήσουμε ότι (α) για την Εξ. (1) η ρίζα $(\dot{x}, \mu) = (0, 0)$ είναι ένα μη υπερβολικό στατικό σημείο και (β) ότι το σύστημα χαρακτηρίζεται από μία μόνο μηδενική ιδιοτιμή και οι υπόλοιπες είναι είτε πραγματικές διαφορετικές του μηδενός είτε μιγαδικές, προκύπτει η αναλυτική μορφή της Εξ. (1),

$$\dot{x} = a_1\mu + a_2x^2 + a_3\mu^2 + a_4\mu x + \dots \quad (2).$$

Αν, τέλος, παραληφθούν οι μεγαλύτεροι όροι της Εξ. (2) εξάγεται μια εξίσωση της μορφής (Εξ. (3)),

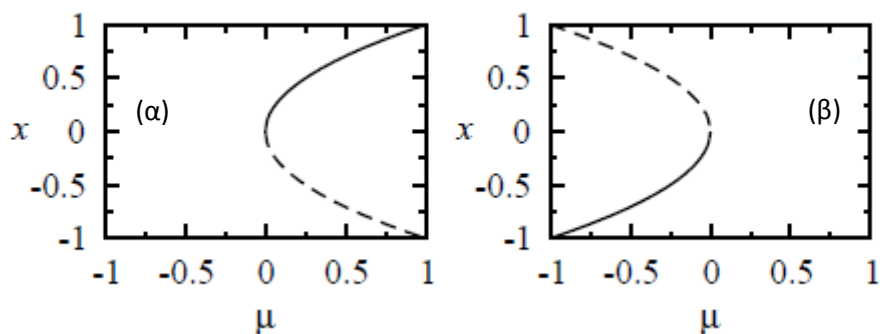
$$\dot{x} = \mu + \beta x^2 \quad (3).$$

Προκύπτουν, λοιπόν, οι λύσεις,

$$\bar{x} = \begin{cases} \pm\sqrt{-\mu} & \text{αν } \beta = 1 \\ \pm\sqrt{\mu} & \text{αν } \beta = -1 \end{cases}$$

- Για $\beta = 1$, η θετική λύση αντιστοιχεί σε ασταθή κλάδο, ενώ η αρνητική αντιστοιχεί σε σταθερό κλάδο.
- Για $\beta = -1$, η θετική λύση αντιστοιχεί σε σταθερό κλάδο, ενώ η θετική σε ασταθή κλάδο.

Αυτό το είδος διακλάδωσης ονομάζεται διακλάδωση σάγματος-κόμβου και η διαγραμματική του απεικόνιση φαίνεται στο Σχ. 6 [Karantonis, 2000, 2].

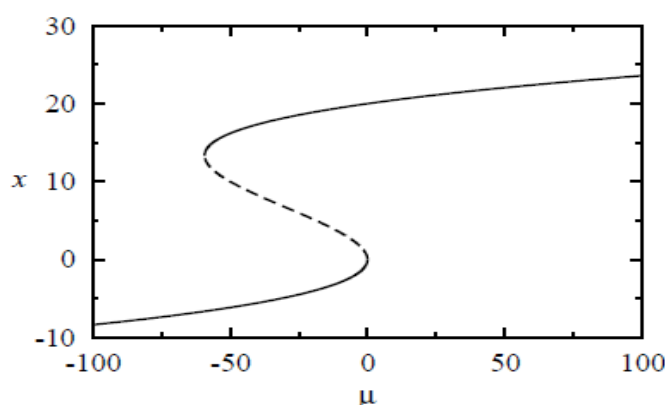


Σχήμα 6. Διακλάδωση σάγματος-κόμβου για (α) $\beta = -1$ και (β) $\beta = 1$ [Karantonis, 2000, 2]

Αν τώρα προστεθεί στην Εξ. (3) ένας ακόμη όρος,

$$\dot{x} = \mu + \beta x^2 + \alpha x^3 \quad (4)$$

Οι στατικές καταστάσεις του συστήματος δίνονται, σε αυτή την περίπτωση, από μια καμπύλη τύπου-S (Σχ. 7) [Karantonis, 2000, 3].



Σχήμα 7. Διακλάδωση σάγματος-κόμβου για $\alpha = -0.05$ και $\beta = 1$ [Karantonis, 2000, 3]

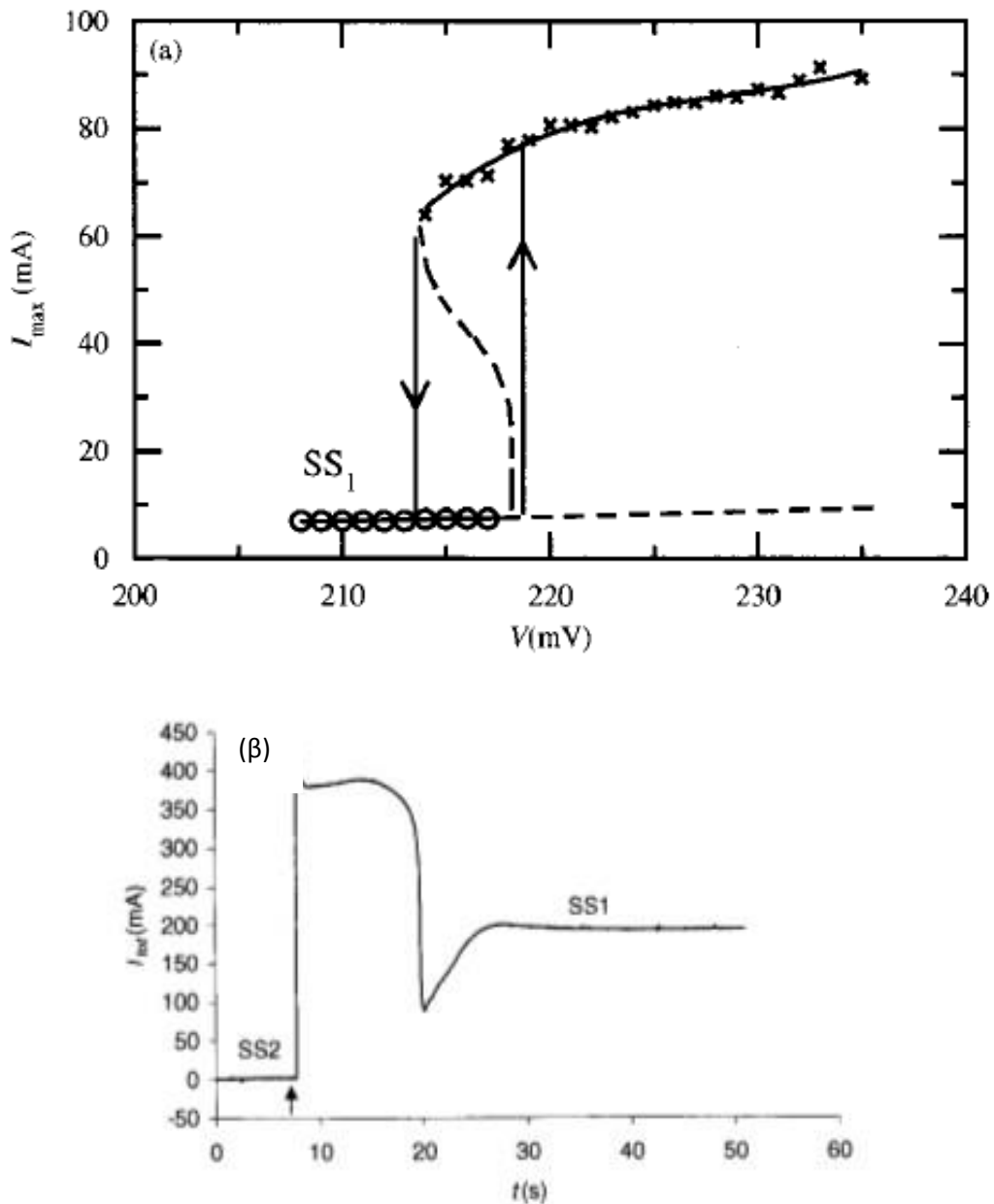
Ουσιαστικά, παρατηρείται μια επιπλέον διακλάδωση σάγματος-κόμβου, πέρα από αυτή της κύριας λύσης. Αυτό συμβαίνει κάθε φορά που προστίθεται ένας όρος στην αρχική εξίσωση (Εξ. 1), με αποτέλεσμα την εμφάνιση **υστέρησης** στην περίπτωση όρων τάξης μεγαλύτερης της τρίτης.

Ένα σύστημα που παρουσιάζει διπλή ευστάθεια έχει ενδιαφέρουσα συμπεριφορά υπό την επίδραση εξωτερικών διαταραχών. Στην περίπτωση που το σύστημα βρίσκεται σε στατική κατάσταση που αντιστοιχεί στο χαμηλό κλάδο της καμπύλης και δεχτεί μια εξωτερική διαταραχή χαμηλής έντασης, τότε θα επιστρέψει στην ίδια στατική κατάσταση. Αν η εξωτερική διαταραχή έχει ένταση τέτοια ώστε οι τροχιές να περάσουν τη διακεκομμένη καμπύλη του Σχ. 7, τότε το σύστημα θα καταλήξει στη στατική κατάσταση που αντιστοιχεί στον υψηλό κλάδο της καμπύλης. Αντίστοιχη εικόνα ισχύει στην αντίθετη περίπτωση, δηλαδή όταν το σύστημα βρίσκεται αρχικά στον υψηλό κλάδο. Συνεπώς, ένα τέτοιο σύστημα μπορεί να παράγει δύο τύπους αποκρίσεων για την ίδια τιμή της παραμέτρου μ . Επίσης, ένα τέτοιο σύστημα διακρίνει την ένταση του εξωτερικού ερεθίσματος καθώς μεταβαίνει από τη μια κατάσταση στην άλλη μόνο αν η ένταση του εξωτερικού ερεθίσματος υπερβαίνει μια συγκεκριμένη τιμή.

Σε ένα απλό ηλεκτροχημικό κελί που αποτελείται από ένα ηλεκτρόδιο σιδήρου για άνοδο κι ένα ηλεκτρόδιο χαλκού για κάθοδο και υπό σταθερή διαφορά δυναμικού, το σύστημα παρουσιάζει μια περιοχή στατικής κατάστασης (Steady State 1) όπου το ρεύμα παρουσιάζει μια καθορισμένη τιμή I_1 πριν τις

ταλαντώσεις, ακολουθεί μια περιοχή ταλαντώσεων οι οποίες διακρίνονται από μια σταθερή περίοδο T και το σύστημα επανέρχεται, τέλος, σε μια δεύτερη στατική κατάσταση (Steady State 2) με το ρεύμα να παίρνει μια άλλη σταθερή, σχεδόν μηδενική τιμή I_2 .

Μια τυπική απόκριση του συστήματος κατά τη μετάβαση από την SS1 σε έναν οριακό κύκλο και από εκεί στην SS2 φαίνεται στο Σχ. 8 [Karantonis, 2002].

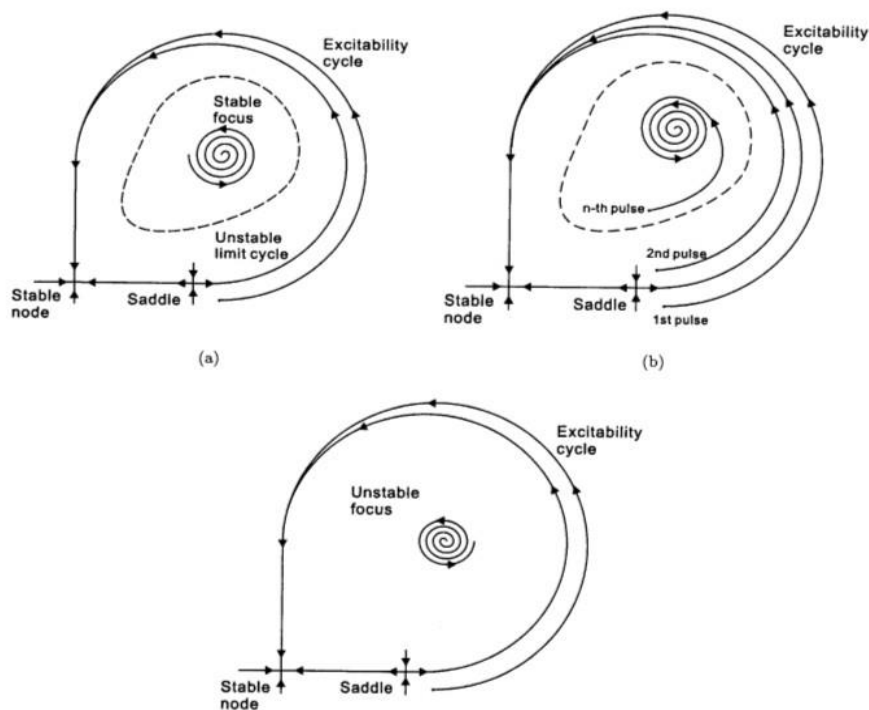


Σχήμα 8. (α) Διάγραμμα διακλάδωσης για ένα απλό ηλεκτροχημικό κελί. (O): στατική κατάσταση 1 (SS1), (x): μέγιστο ρεύμα σταθερών ταλαντώσεων, (- - -): σχηματική αναπαράσταση του ασταθούς οριακού κύκλου [Karantonis, 2002] και (β) επίδραση διαταραχής στην κατάσταση SS2 και μετάβαση στην κατάσταση SS1 σε ηλεκτροχημικό σύστημα που παρουσιάζει διπλή ευστάθεια

1.2.4. Διεγερσιμότητα

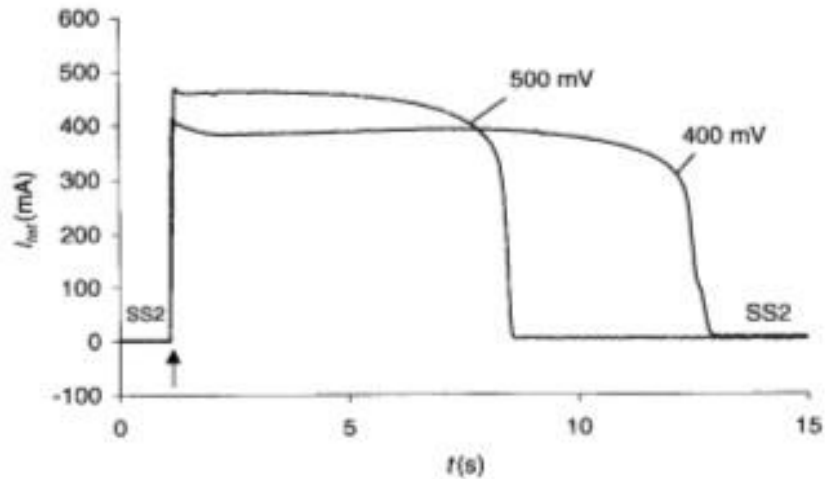
Διεγερσιμότητα ονομάζεται το φαινόμενο κατά το οποίο η διαταραχή μιας στατικής κατάστασης έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία μίας τροχιάς μεγάλου πλάτους πριν την επιστροφή της στην αρχική στατική κατάσταση. Στον χώρο των φάσεων η διεγερσιμότητα εκδηλώνεται ως μια κλειστή τροχιά μεγάλης μέσης ακτίνας, η οποία ξεκινά από τη στατική κατάσταση και επιστρέφει σε αυτή. Η δυναμική συμπεριφορά στον χρόνο εκδηλώνεται ως ένας παλμός μεγάλου πλάτους που ξεκινά τη χρονική στιγμή που επιβάλλεται η εξωτερική διαταραχή. Προφανώς, στην περίπτωση της διεγερσιμότητας, αλληπάλληλες διαταραχές έχουν ως αποτέλεσμα τη δημιουργία αλληπάλληλων παλμών, δηλαδή στην περίπτωση αυτή προκύπτει ρυθμική απόκριση που καθορίζεται από την περίοδο των διαταραχών.

Τρία παραδείγματα διεγερσιμότητας παρουσιάζονται στο Σχ. 9. Στο Σχ. 9α, στον χώρο των φάσεων συνυπάρχουν ένας ευσταθής κόμβος, ένα σαγματικό σημείο, μια ευσταθής εστία και μια ασταθής περιοδική τροχιά. Μια διαταραχή του ευσταθούς κόμβου έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση μιας μεγάλης τροχιάς που επιστρέφει σ' αυτόν και περικλείει το σάγμα, την ευσταθή εστία και την ασταθή περιοδική τροχιά. Η περίπτωση αλληπάλληλων διαταραχών παρουσιάζεται στο Σχ. 9β. Τέλος, στο Σχ. 9γ παρουσιάζεται η κλασσική περίπτωση διεγερσιμότητας όπου ένας ευσταθής κόμβος συνυπάρχει με ένα σαγματικό σημείο και μια ασταθή εστία. Στην κλασσική αυτή περίπτωση η διαταραχή έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση μιας μεγάλης τροχιάς που επιστρέφει στον κόμβο περικλείει το σάγμα και την ασταθή εστία.



Σχήμα 9. (α) Συνύπαρξη στον χώρο των φάσεων ενός ευσταθούς κόμβου, ενός σαγματικού σημείου, μιας ευσταθούς εστίας και μιας ασταθούς περιοδικής τροχιάς, (β) αλληπάλληλες διαταραχές, (γ) κλασσική περίπτωση διεγερσιμότητας, όπου ένας ευσταθής κόμβος συνυπάρχει με ένα σαγματικό σημείο και μια ασταθή εστία

Ένα παράδειγμα διεγερσιμότητας ενός ηλεκτροχημικού συστήματος παρουσιάζεται στο Σχ. 10, όπου η επιβολή μιας διαταραχής στην κατάσταση SS2 οδηγεί στην εμφάνιση μιας μεγάλης ταλάντωσης πριν την επιστροφή στην αρχική στατική κατάσταση.



Σχήμα 10. Παράδειγμα διεγερσιμότητας ενός ηλεκτροχημικού συστήματος, όπου η επιβολή μιας διαταραχής στην κατάσταση SS2 οδηγεί στην εμφάνιση μιας μεγάλης ταλάντωσης πριν την επιστροφή στην αρχική στατική κατάσταση

1.2.5. Περιοδικότητα

Η περιοδικότητα ενός συστήματος εκδηλώνεται ως ταλαντώσεις μιας μεταβλητής του συστήματος με σταθερή περίοδο για σταθερές τιμές όλων των παραμέτρων του συστήματος. Η περιοδική συμπεριφορά μπορεί να είναι αρμονική, αλλά στις περισσότερες περιπτώσεις αποκλίνει από την αρμονικότητα και συχνά εκδηλώνεται ως αλληλουχία απότομων μεταβολών μιας μεταβλητής (spikes). Εφόσον οι μεταβολές αυτές συμβαίνουν σε διαφορετικές κλίμακες χρόνου καλούνται ταλαντώσεις αποδιέγερσης (relaxation oscillations). Τέτοιου είδους ταλαντώσεις εμφανίζονται πάρα πολύ συχνά τόσο σε νευροφυσιολογικά όσο και σε ηλεκτροχημικά συστήματα και θα παρουσιαστούν αναλυτικά στις ενότητες που ακολουθούν.

2. ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ

2.1 Γενικά

2.1.1. Ο ρόλος της διεπιφάνειας

Ο καθοριστικός παράγοντας για την κινητική ενός ηλεκτροδίου είναι η διαφορά δυναμικού κατά μήκος του λεπτού στρώματος (της τάξεως των 10 Å), που αποτελεί ουσιαστικά, τη συνέχεια της ηλεκτροδιακής επιφάνειας προς την περιοχή του ηλεκτρολυτικού διαλύματος. Το γεγονός πως αυτή η διαφορά δυναμικού κυμαίνεται σε τιμές που πλησιάζουν το 1 V, δημιουργείται ένα πολύ μεγάλο ηλεκτρικό πεδίο (της τάξεως των 10⁶ V/cm), παρέχοντας έτσι την κινητήρια δύναμη για την αντίδραση στην ηλεκτροδική επιφάνεια. Οποιαδήποτε τοπική απόκλιση από την ηλεκτροουδετερότητα υπολογίζεται ανάλογη με την κατάσταση που προβλέπεται «κοντά» στο κεντρικό ιόν, μέσω του μοντέλου Debye-Hückel [Prentice, 1991, 1].

Μεγάλο ενδιαφέρον παρουσιάζει η μελέτη των δράσεων στην ηλεκτροδιακή διεπιφάνεια για συστήματα -όπως κι αυτό του ενδιαφέροντός μας- που βρίσκονται εκτός θερμοδυναμικής ισορροπίας. Η απόκλιση του δυναμικού του ηλεκτροδίου από την ισορροπία αυτή, καλείται υπέρταση. Στην περίπτωση που η υπέρταση εμφανίζεται λόγω περιορισμών στην κινητική της εκάστοτε δράσης γίνεται λόγος για *υπέρταση επιφάνειας ή ενεργοποίησης*.

Στην προσπάθεια παραγωγής ενός αντιπροσωπευτικού μοντέλου, λαμβάνεται υπόψιν η αρίοσι ετερογενής φύση των ηλεκτροδιακών αντιδράσεων. Γι' αυτό και η πρώτη προϋπόθεση για την ανάπτυξή του, είναι η τοποθέτηση της αγωγίμης επιφάνειας (ηλεκτρόδιο) σε άμεση επαφή με έναν ηλεκτρολύτη. Αυτός ο περιορισμός γεννά, αμέσως, μια ποικιλία εμποδίων για την παραγωγή ενός έγκυρου μοντέλου, προβλέποντας την ενδελεχή προετοιμασία της ηλεκτροδιακής επιφάνειας, την ανάγκη περιορισμού των φαινομένων μεταφοράς μάζας προς το ηλεκτρόδιο και την απαραίτητη καθαρότητα του ηλεκτρολύτη. Χωρίς την τήρηση και των τριών παραπάνω προϋποθέσεων, η πιθανότητα επιτυχούς αναπαραγωγής καμπυλών ρεύματος-δυναμικού δεν ξεπερνά το 10%. Για την ανάπτυξη ενός τέτοιου μοντέλου μετράται συνεχώς και άμεσα η τιμή του ρεύματος (I), ενώ αντίστοιχη μέτρηση του δυναμικού (E) απαιτεί μεγαλύτερη προσπάθεια και γι' αυτό επιβάλλει τη χρήση ενός ηλεκτροδίου αναφοράς, ως προς το οποίο θα γίνονται οι μετρήσεις και το οποίο θα είναι τοποθετημένο σε τέτοια θέση ώστε να επιτρέπει την όποια διόρθωση της ωμικής διαφοράς ανάμεσα σε αυτό και το ηλεκτρόδιο εργασίας.

Ειδικότερα, ενώ στην περίπτωση της ισορροπίας αρκεί ένα αντίθετο ηλεκτρόδιο με γνωστό αντιστρεπτό δυναμικό, όταν το σύστημα αποκλίνει από αυτή τοποθετείται και ένα ηλεκτρόδιο αναφοράς, το οποίο δε διαρρέεται από ρεύμα. Έτσι, όλη τη μετρούμενη υπέρταση αποδίδεται με ασφάλεια στο ηλεκτρόδιο

εργασίας. Σε περιπτώσεις που δεν απαιτείται ιδιαίτερη ακρίβεια χρησιμοποιούνται ακόμα και ψευδο-ηλεκτρόδια αναφοράς.

2.1.2. Μεταφορά ιοντικής μάζας

Τη μεταφορά φορτίου στην ηλεκτροδιακή επιφάνεια δεν μπορεί να μην ακολουθήσει και η αντίστοιχη μεταφορά μάζας, με τη μορφή μεταφοράς ιόντων διαμέσου του ηλεκτρολύτη. Η μεταφορά μάζας διέπεται από τους νόμους της συναγωγής και της διάχυσης για μη φορτισμένα είδη, ενώ στην περίπτωση των ιόντων προστίθενται και όσοι έπονται της εμφάνισης ηλεκτρικού πεδίου (ηλεκτρομεταφορά). Η μέτρηση των παραγόμενων ροών πραγματοποιείται, στην πράξη, μέσω κοινά μετρήσιμων ποσοτήτων και αραιών διαλυμάτων για πιο εξειδικευμένες λύσεις, παραλείποντας τη θεωρητική, αυστηρή διαδικασία μέσω της βαθμίδας του ηλεκτροχημικού δυναμικού [Prentice, 1991, 2].

Στην περίπτωση μηχανολογικών εφαρμογών, ο ρυθμός μεταφοράς των αντιδρώντων στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου περιορίζει τις ηλεκτροχημικές διεργασίες. Ο παρεμποδιζόμενος ρυθμός μπορεί να αυξηθεί μέσω της καλύτερης ανάδευσης του ρεστού, της αύξησης της συγκέντρωσης των αντιδρώντων ή την αύξηση της θερμοκρασίας του διαλύματος.

Ανάλογα με το είδος της ροής, χρησιμοποιούνται διαφορετικές μέθοδοι υπολογισμού της μεταφερόμενης μάζας. Για στρωτή ροή οι αναλυτικές μέθοδοι δίνουν ικανοποιητικά αποτελέσματα, ενώ στην περίπτωση τυρβώδους ροής επιστρατεύονται αριθμητικές τεχνικές. Επειδή οι ιοντικές ροές σχετίζονται άμεσα με την πυκνότητα του φορτίου, και άρα το πρόβλημα της μεταφοράς μάζας, αποτελεί ερώτημα κατά τη μοντελοποίηση ενός ηλεκτροχημικού συστήματος ποιες παράμετροι μπορούν να παραμεληθούν. Τις περισσότερες φορές, θεωρούνται αμελητέες οι επιδράσεις της βαθμίδας της συγκέντρωσης, επικεντρώνοντας τη μελέτη σε αυτές που προκύπτουν λόγω της ύπαρξης ηλεκτρικού πεδίου. Σε αυτές τις περιπτώσεις το πρόβλημα εξετάζεται μέσω της εξίσωσης Laplace.

Όλα τα παραπάνω, αναφέρονται κυρίως στη λειτουργία μόνιμης κατάστασης των συστημάτων, η οποία είναι και η πιο συχνά απαντώμενη. Ωστόσο, σε πολλές περιπτώσεις απαιτείται η μελέτη ενός συστήματος σε λειτουργία μη μόνιμης κατάστασης, η οποία γίνεται αναλυτικά αλλά συχνότερα αριθμητικά.

2.1.3. Μοντελοποίηση και προσομοίωση

Όπως σε κάθε περίπτωση μοντελοποίησης μιας ηλεκτροχημικής διεργασίας, έτσι και στην προσπάθεια προσομοίωσης του φαινομένου του συγχρονισμού σε ένα σύστημα όπως αυτό της παρούσας εργασίας, το ενδιαφέρον επικεντρώνεται στα ουσιώδη χαρακτηριστικά του, ενώ αποφεύγονται μέθοδοι που περιπλέκουν μαθηματικά τη μελέτη [Prentice, 1991, 3].

Τα ουσιώδη χαρακτηριστικά κάθε συστήματος πηγάζουν από βασικές αρχές, όπως αυτές της διατήρησης της μάζας και της ενέργειας, ή σχετίζονται με

εμπειρικούς νόμους, όπως η ροή και ο ρυθμός της διεργασίας. Για το κομμάτι που αφορά στην αποφυγή μαθηματικά περίπλοκων μεθόδων τονίζεται το γεγονός πως οι αναγκαίες παραδοχές, που λαμβάνονται υπόψιν για την επίτευξη αυτού του στόχου, μπορεί να μειώσουν την εγκυρότητα του αποτελέσματος. Γι' αυτό το λόγο, ανάλογα με την περίπτωση εισάγονται περισσότερες παράμετροι στην επίλυση, όπως, για παράδειγμα, ένα θεωρητικό μοντέλο μηχανικής των ρευστών σε περιπτώσεις που οι βαθμίδες της συγκέντρωσης λαμβάνονται ως κύρια παράμετρος του προβλήματος.

Στο τελευταίο βήμα, η επιλογή της μεθόδου προσομοίωσης εξαρτάται από το μαθηματικό μοντέλο που έχει επιλεγεί. Ωστόσο, λόγω της πειραματικής προσέγγισης του ζητήματος στην παρούσα δουλειά, δε θα επεκταθούμε στις διάφορες μεθόδους προσομοίωσης.

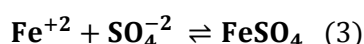
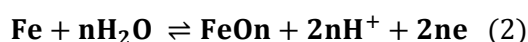
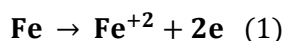
2.2 Ένα θεωρητικό ηλεκτροχημικό μοντέλο για την αναπαράσταση ενός ταλαντούμενου ζεύγους ηλεκτροδίων

2.2.1. Γενικεύσεις και παραδοχές

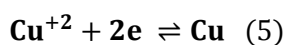
Η λογική που εξηγήθηκε πιο πάνω, χρησιμοποιήθηκε αρχικά στην ανάπτυξη ενός θεωρητικού υπολογιστικού μοντέλου για ένα ταλαντούμενο ζεύγος ηλεκτροδίων.

Ας υποθέσουμε, λοιπόν, ένα ζεύγος ηλεκτροδίων που περιλαμβάνει μια επιφάνεια σιδήρου (Fe) σχήματος κυκλικού δίσκου κι ένα καλώδιο χαλκού (Cu). Έστω ότι το ζεύγος αυτό είναι βυθισμένο σε ένα ηλεκτρολυτικό διάλυμα $H_2SO_4/CuSO_4$ και ότι εφαρμόζεται μεταξύ των ηλεκτροδίων μια διαφορά δυναμικού ΔV . Στο σύστημα αυτό ο σίδηρος λειτουργεί ως άνοδος (συνδέεται με τον θετικό πόλο της πηγής) και ο χαλκός (Cu) ως κάθοδος (συνδέεται με τον αρνητικό πόλο της πηγής).

Οι κύριες αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στο ηλεκτρόδιο του σιδήρου είναι η ηλεκτροδιάλυσή του (Εξίσωση 1), η παθητικοποίησή του μέσω της κάλυψης της επιφάνειάς του με ένα στρώμα FeO_n (Εξίσωση 2), ενώ λαμβάνεται υπόψιν και η χημική απόθεση άλατος $FeSO_4$ στην επιφάνειά του (Εξίσωση 3), όταν η συγκέντρωση της επιφάνειας ικανοποιεί την Εξίσωση 4.



Από την άλλη, στην επιφάνεια του χαλκού (Cu) λαμβάνει χώρα μόνο η ηλεκτροαπόθεση των ιόντων του (Cu^{+2}) (Εξίσωση 5).



Επιπλέον, τα ιόντα SO_4^{2-} θεωρούνται ηλεκτρικά ανενεργά, ενώ η ηλεκτροαπόθεση των Cu^{+2} στην επιφάνεια του σιδήρου δε λαμβάνεται υπόψιν, παρά το γεγονός ότι πραγματοποιείται σε τιμές δυναμικού κοντά σε αυτές του δυναμικού ανοιχτού κυκλώματος.

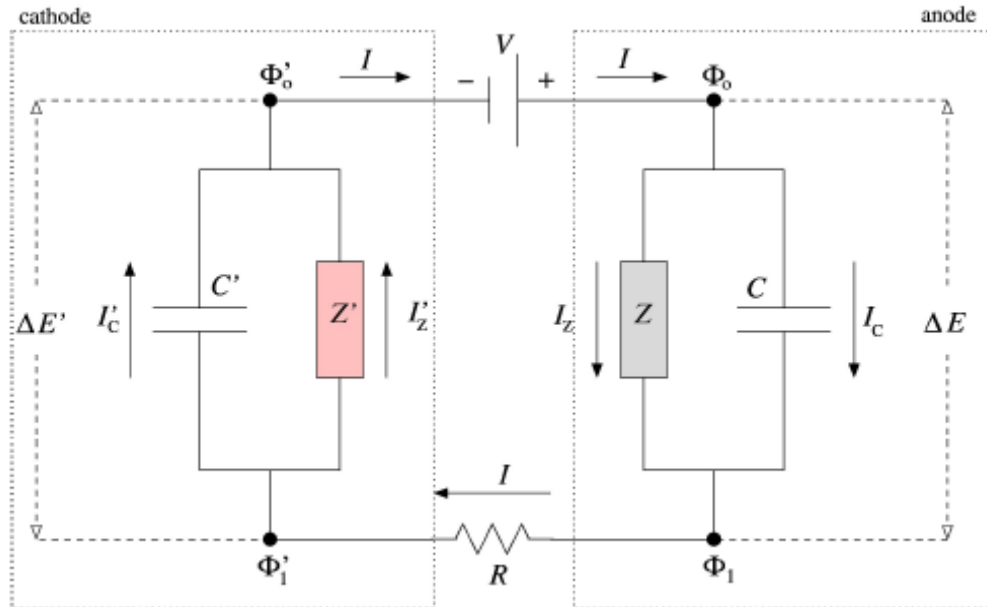
Οι παραδοχές που πραγματοποιήθηκαν για την ανάπτυξη του μαθηματικού μοντέλου αυτού παρατίθενται παρακάτω:

1. Οι επιφάνειες του χαλκού και του σιδήρου θεωρούνται ομογενείς.
2. Η ροή του ηλεκτρικού ρεύματος οφείλεται στη φόρτιση της ηλεκτροδιακής διεπιφάνειας και στις αντιδράσεις μεταφοράς φορτίου.
3. Το ηλεκτρολυτικό διάλυμα αποτελείται από τρεις διαφορετικές «περιοχές»: (α) μια περιοχή μεταβαλλόμενης συγκέντρωσης «κοντά» στο ηλεκτρόδιο του χαλκού, (β) μια περιοχή μεταβαλλόμενης συγκέντρωσης «κοντά» στο ηλεκτρόδιο του σιδήρου, (γ) η υπόλοιπη περιοχή, σταθερής συγκέντρωσης, ανάμεσα στα δύο ηλεκτρόδια.
4. Η απλούστευση του στρώματος διάχυσης του Nernst, μήκους δ , θεωρείται και στην άνοδο και στην κάθοδο.
5. Οι αντιδράσεις μεταφοράς ηλεκτρονίων διέπονται από την εξίσωση Butler-Volmer.
6. Το παθητικό στρώμα του οξειδίου μπορεί να σχηματιστεί στην άνοδο, ακόμα και δια της παρουσίας ιζήματος.

2.2.2. Η διατήρηση του φορτίου

Αν θεωρήσουμε ότι το συνολικό ρεύμα (I) αποτελείται από ένα ρεύμα χωρητικότητας (το ρεύμα που φορτίζει το διπλό στρώμα, I_c) και ένα φαρανταϊκό ρεύμα (το ρεύμα που προκύπτει από τη μεταφορά φορτίου, I_z), το προς μελέτη σύστημα μπορεί να αναπαρασταθεί με ένα ηλεκτρικό ανάλογο το οποίο για κάθε επιφάνεια αποτελείται από έναν πυκνωτή και μια (μη γραμμική) αντίσταση, συνδεδεμένα σε σειρά. Για το ηλεκτρολυτικό διάλυμα το ηλεκτρικό ανάλογο είναι μια ωμική αντίσταση [Krischer, 2002].

Έτσι, το σύστημα μπορεί να αναπαρασταθεί συνολικά με το κύκλωμα του Σχ. 11.



Σχήμα 11. Το ηλεκτρικό ανάλογο ενός ζεύγους ηλεκτροδίων

Όπου, για την άνοδο ισχύει,

$$I = I_c + I_z \quad (6)$$

Αντίστοιχα, για την κάθοδο ισχύει,

$$I = I_c' + I_z' \quad (7)$$

Η κατανομή του δυναμικού δίνεται από την παρακάτω εξίσωση,

$$\Delta V = (\Phi_0 - \Phi_1) + IR + (\Phi_1' - \Phi_0') \quad (8)$$

Αντικαθιστώντας, $\Delta E = (\Phi_0 - \Phi_1)$ και $\Delta E' = \Phi_1' - \Phi_0'$, το συνολικό ρεύμα προκύπτει από τη σχέση,

$$I = \frac{\Delta V - \Delta E - \Delta E'}{R} \quad (9)$$

όπου, τα ΔE και $\Delta E'$ δηλώνουν την πτώση δυναμικού στην άνοδο και την κάθοδο, αντίστοιχα.

Το χωρητικό ρεύμα σχετίζεται με την πτώση τάσης στα ηλεκτρόδια μέσω των παρακάτω σχέσεων,

$$I_c = C \frac{d\Delta E}{dt} \quad (10)$$

$$I_c' = C' \frac{d\Delta E'}{dt} \quad (11)$$

Με συνδυασμό των σχέσεων (9), (10), (11) προκύπτουν οι παρακάτω συνήθεις διαφορικές εξισώσεις,

$$C \frac{d\Delta E}{dt} = \frac{V - \Delta E - \Delta E'}{R} - I_z \quad (12)$$

$$C' \frac{d\Delta E'}{dt} = \frac{V - \Delta E - \Delta E'}{R} - I_z' \quad (13)$$

2.2.3. Εξισώσεις κινητικής

Μετά την εξαγωγή των σχέσεων που αφορούν στη διατήρηση του φορτίου, το επόμενο βήμα σχετίζεται με την ανάπτυξη των αναλυτικών εκφράσεων των φαρανταϊκών ρευμάτων I_z και I_z' , στην άνοδο και την κάθοδο, αντίστοιχα.

- ✓ Στην **άνοδο**, λοιπόν, ο ρυθμός σχηματισμού των ιόντων σιδήρου προκύπτει με συνδυασμό των Εξ. (1) και (3),

$$\frac{d[\text{Fe}^{+2}]}{dt} = k_1[\text{Fe}] - k_s[\text{Fe}^{+2}][\text{SO}_4^{-2}] + k_{-s}[\text{FeSO}_4] \quad (14)$$

όπου, $[\text{Fe}]$ είναι η επιφανειακή συγκέντρωση των ακάλυπτων περιοχών.

Με συνδυασμό της (4) και της (14) και αν ληφθεί υπόψιν ότι η επιφανειακή συγκέντρωση $[\text{Fe}]$ θα είναι ίση με τη συνολική επιφανειακή συγκέντρωση $[S_{\max}]$ μείον τη συγκέντρωση των καλυμμένων με άλας περιοχών, $[\text{FeSO}_4]$, μείον την επιφανειακή συγκέντρωση των καλυμμένων με οξείδιο περιοχών $[\text{FeO}_n]$, η Εξ. (14) γράφεται,

$$\frac{d[\text{Fe}^{+2}]}{dt} = k_1[S]_{\max} \left(1 - \frac{[\text{Fe}^{+2}]}{[\text{Fe}^{+2}]_c} \right) (1 - \theta) \quad (15)$$

όπου, $\theta = \frac{[\text{FeO}_n]}{[S]_{\max}} \quad (16).$

Επομένως, το ρεύμα που οφείλεται στη ηλεκτροδιάλυση υπολογίζεται από την παρακάτω,

$$I_1 = FA_1 k_1 [S]_{\max} \left(1 - \frac{[\text{Fe}^{+2}]}{[\text{Fe}^{+2}]_c} \right) (1 - \theta) \quad (17)$$

Αντίστοιχα, για το οξείδιο (FeO_n), σύμφωνα με την Εξ. (2) και χρησιμοποιώντας το ρυθμό κάλυψης αυτού, προκύπτει,

$$\frac{d[\text{FeO}_n]}{dt} = [\text{S}]_{\max}\{k_2(1 - \theta) - k_{-2}[\text{H}^+]\theta\} \quad (18)$$

Άρα, καταλήγουμε στην έκφραση του ρεύματος που διαρρέει το σύστημα λόγω του σχηματισμού του οξειδίου,

$$I_2 = nFA_1[\text{S}]_{\max}\{k_2(1 - \theta) - k_{-2}[\text{H}^+]\theta\} \quad (19)$$

Το συνολικό ρεύμα που διαρρέει την άνοδο I_Z δεν είναι, λοιπόν, τίποτα άλλο παρά το άθροισμα των I_1 και I_2 , δηλαδή,

$$I_Z = FA_1[\text{S}]_{\max}\left\{k_1\left(1 - \frac{[\text{Fe}^{+2}]}{[\text{Fe}^{+2}]_c}\right)(1 - \theta) + k_2(1 - \theta) - k_{-2}[\text{H}^+]\theta\right\} \quad (20)$$

Τέλος, χρησιμοποιώντας την Εξ. (4), απομονώνοντας τη $[\text{SO}_4^{2-}]$ και λύνοντας για $[\text{Fe}^{+2}]_c$ προκύπτει,

$$[\text{Fe}^{+2}]_c = -0.5([\text{H}^+] + [\text{Cu}^{+2}]) + 0.5\left\{([\text{H}^+] + [\text{Cu}^{+2}])^2 \theta 4K_{\text{sol}}\right\}^{1/2} \quad (21)$$

✓ Για την **κάθοδο** εργαζόμαστε όπως παρακάτω.

Αν θεωρήσουμε την Εξ. (5), ο ρυθμός απομάκρυνσης των κατιόντων χαλκού (Cu^{+2}) θα είναι,

$$-\frac{d[\text{Cu}^{+2}]'}{dt} = k_3[\text{Cu}^{+2}]' - k_{-3} \quad (22)$$

Επειδή τα ρεύματα κατευθύνονται από την άνοδο στην κάθοδο θεωρούνται θετικά, το φαρανταϊκό ρεύμα στην κάθοδο υπολογίζεται από την παρακάτω σχέση,

$$I_Z' = FA_2(k_3[\text{Cu}^{+2}]' - k_{-3}) \quad (23)$$

2.2.4. Ισοζύγια μάζας

Προκειμένου να προσδιοριστούν οι επιφανειακές συγκεντρώσεις των ιόντων, θεωρούμε γραμμική μεταβολή της συγκέντρωσης σε ένα στρώμα διάχυσης Nernst, μήκους δ , με συντελεστή διάχυσης D και λόγο διαχυτοτήτων a .

✓ Έτσι, προκύπτει για την **άνοδο** το ισοζύγιο της Εξ. (24),

$$\frac{d[\text{H}^+]}{dt} = \frac{2D_{\text{H}^+}}{\delta^2} ([\text{H}^+]_{\text{bulk}} - [\text{H}^+]) - \frac{2t_{\text{H}^+}}{FA_1\delta} I + \frac{2[\text{S}]_{\text{max}}}{\delta} k_2(1 - \theta) - \frac{2[\text{S}]_{\text{max}}}{\delta} k_{-2}[\text{H}^+]\theta \quad (24)$$

Επιπλέον, αγνοώντας τη συγκέντρωση $[\text{SO}_4^{-2}]$ στη βάση τη συνθήκη της ηλεκτροουδετερότητας, ο αριθμός μεταφοράς των υδρογονοκατιόντων υπολογίζεται από την Εξ. (25),

$$t_{\text{H}^+} = \frac{[\text{H}^+]}{\left(1 + \frac{D_{\text{SO}_4^{-2}}}{D_{\text{H}^+}}\right)[\text{H}^+] + \left(\frac{D_{\text{Cu}^{+2}}}{D_{\text{H}^+}} + \frac{D_{\text{SO}_4^{-2}}}{D_{\text{H}^+}}\right)[\text{Cu}^{+2}] + \left(\frac{D_{\text{Fe}^{+2}}}{D_{\text{H}^+}} + \frac{D_{\text{Cu}^{+2}}}{D_{\text{H}^+}}\right)[\text{Fe}^{+2}]} \quad (25)$$

Η προσέγγιση των ιόντων χαλκού οφείλεται στη διάχυση και η απομάκρυνσή τους στο φαινόμενο της μετανάστευσης γι' αυτό δεν πραγματοποιείται κάποια αντίδραση των ιόντων χαλκού στην άνοδο, επομένως,

$$\frac{d[\text{Cu}^{+2}]}{dt} = \frac{2D_{\text{Cu}^{+2}}}{\delta^2} ([\text{Cu}^{+2}]_{\text{bulk}} - [\text{Cu}^{+2}]) - \frac{2t_{\text{Cu}^{+2}}}{FA_1\delta} I \quad (26)$$

ενώ για τον αριθμό μεταφοράς αυτών ισχύει,

$$t_{\text{Cu}^{+2}} = \frac{a[\text{Cu}^{+2}]}{(1 + a)[\text{H}^+] + 2a[\text{Cu}^{+2}] + 2a[\text{Fe}^{+2}]} \quad (27)$$

Στο διάλυμα δεν υπάρχουν ιόντα σιδήρου. Γενικά, απομακρύνονται λόγω της διάχυσης και της μετανάστευσης, ενώ παράγονται μέσω της ηλεκτροδιάλυσης,

$$\frac{d[\text{Fe}^{+2}]}{dt} = -\frac{D_{\text{Fe}^{+2}}}{\delta^2} [\text{Fe}^{+2}] - \frac{2t_{\text{Fe}^{+2}}}{FA_1\delta} I + \frac{2[\text{S}]_{\text{max}}}{\delta^2} k_1 \left(1 - \frac{[\text{Fe}^{+2}]}{[\text{Fe}^{+2}]_c}\right) (1 - \theta) \quad (28)$$

ενώ για τον αριθμό μεταφοράς ισχύει,

$$t_{\text{Fe}^{+2}} = \frac{a [\text{Fe}^{+2}]}{(1 + a)[\text{H}^+] + 2a[\text{Cu}^{+2}] + 2a[\text{Fe}^{+2}]} \quad (29)$$

Τελικά, για την κάλυψη του οξειδίου, προκύπτει λαμβάνοντας υπόψιν και την Εξ. (15),

$$\frac{d\theta}{dt} = k_2(1 - \theta) - k_{-2}[\text{H}^+]\theta \quad (30)$$

Τα ισοζύγια μάζας στην **κάθοδο** παρουσιάζονται, με τη σειρά τους, παρακάτω. Στην κάθοδο, τα πρωτόνια πλησιάζουν λόγω διάχυσης και μετανάστευσης,

$$\frac{d[\text{H}^+]' }{dt} = \frac{2D_{\text{H}^+}}{\delta^2}([\text{H}^+]_{\text{bulk}} - [\text{H}^+]') + \frac{2t'_{\text{H}^+}}{FA_2\delta}I \quad (31)$$

Όμως, στην προκειμένη περίπτωση, δεν υπάρχουν ιόντα σιδήρου κοντά στην κάθοδο, άρα, ως αυτό το σημείο, ο αριθμός μεταφοράς προκύπτει,

$$t'_{\text{H}^+} = \frac{[\text{H}^+]'}{(1 + a)[\text{H}^+]' + 2a[\text{Cu}^{+2}]'} \quad (32)$$

Τα ιόντα χαλκού πλησιάζουν λόγω διάχυσης και μετανάστευσης, ενώ αντιδρούν σύμφωνα με την αντίδραση της ηλεκτροαπόθεσης,

$$\frac{d[\text{Cu}^{+2}]'}{dt} = \frac{2D_{\text{Cu}^{+2}}}{\delta^2}([\text{Cu}^{+2}]_{\text{bulk}} - [\text{Cu}^{+2}]') + \frac{2t'_{\text{Cu}^{+2}}}{FA_2\delta}I + k_{-3} - k_3[\text{Cu}^{+2}]' \quad (33)$$

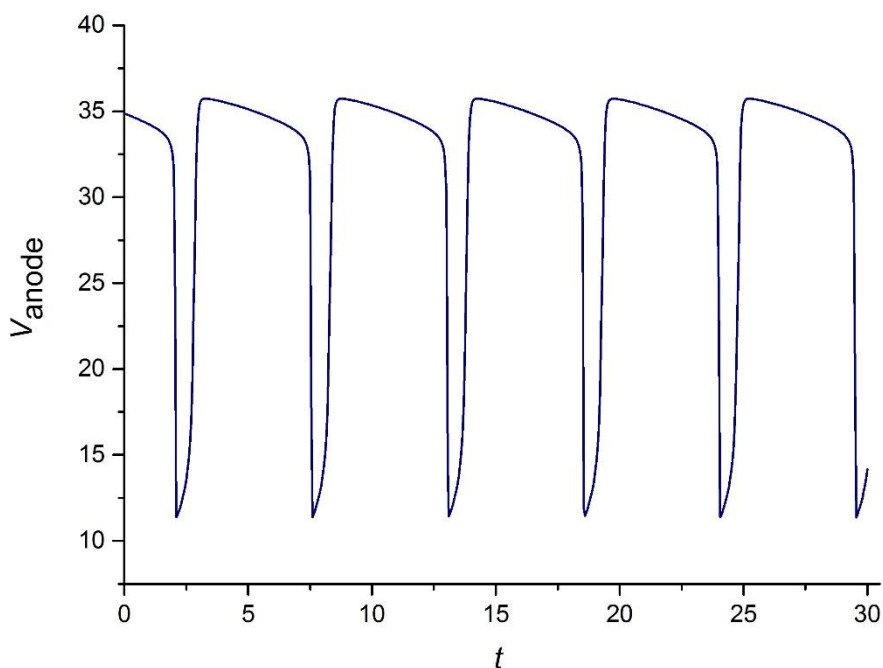
ενώ ο αριθμός μεταφοράς προκύπτει,

$$t'_{\text{Cu}^{+2}} = \frac{a[\text{Cu}^{+2}]'}{(1+a)[\text{H}^{+}]' + 2a[\text{Cu}^{+2}]'} \quad (34)$$

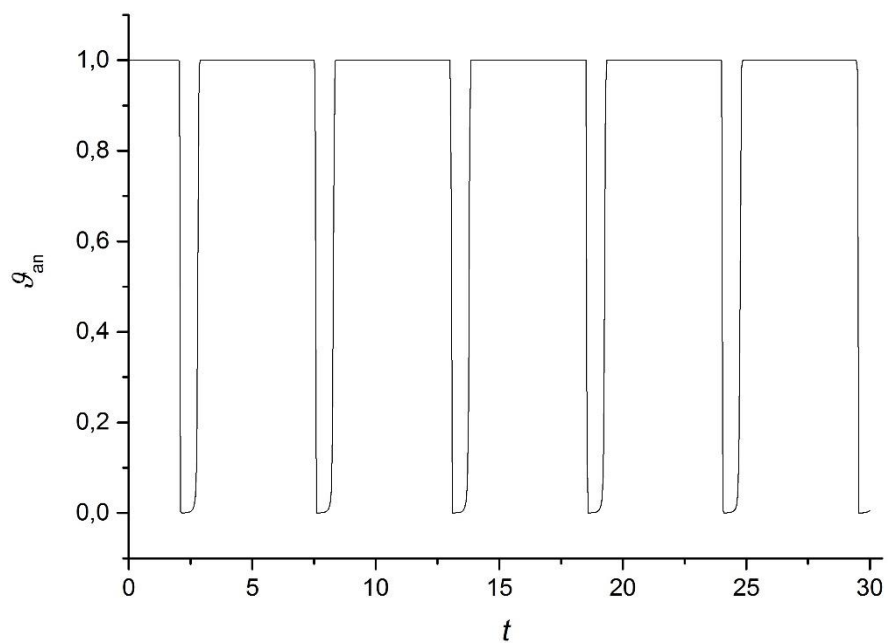
2.2.5. Αποτελέσματα μοντέλου

Μετά την παρουσίαση των μαθηματικών σχέσεων που διέπουν το μοντέλο ακολουθούν αποτελέσματα βασισμένα σε αυτό. Όλα τα μεγέθη έχουν εισαχθεί αδιάστατα, επομένως τα παρακάτω διαγράμματα (Σχ. 12-20) αναπαράστουν ποιοτικά τις «προβλέψεις» του παραπάνω μοντέλου.

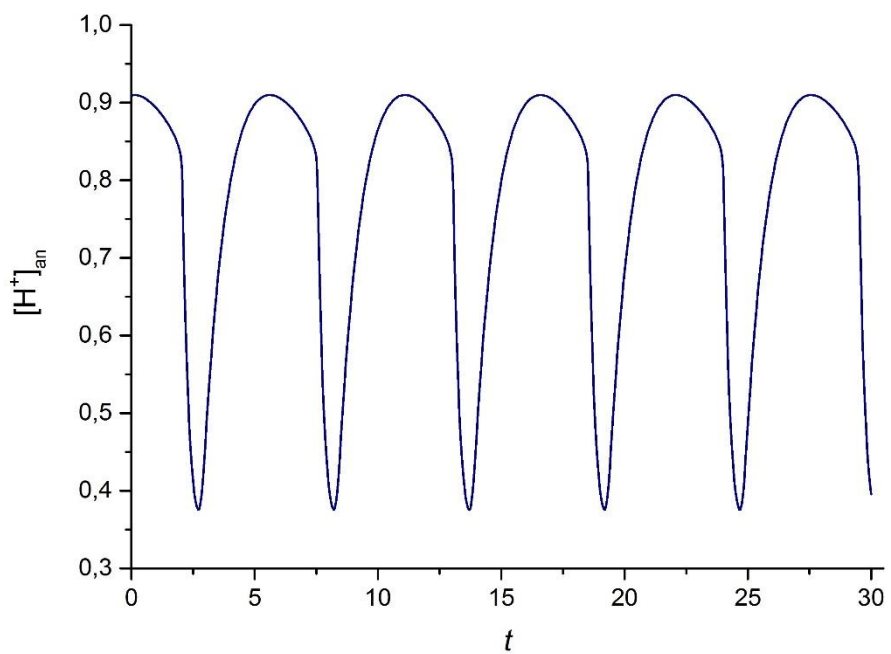
✓ Για την άνοδο:



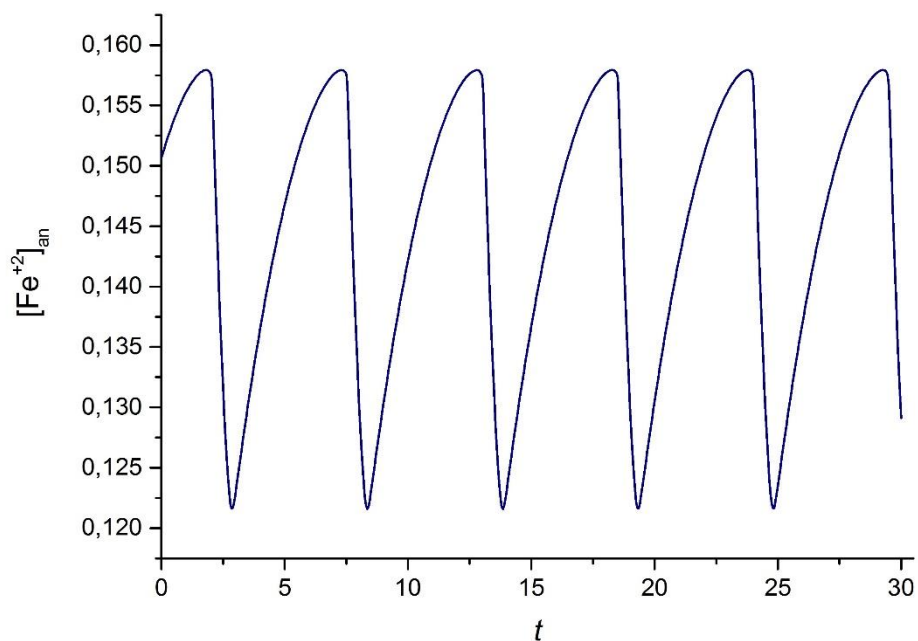
Σχήμα 12. Μεταβολή του δυναμικού της ανόδου (V_{anode}) συναρτήσει του χρόνου (t)



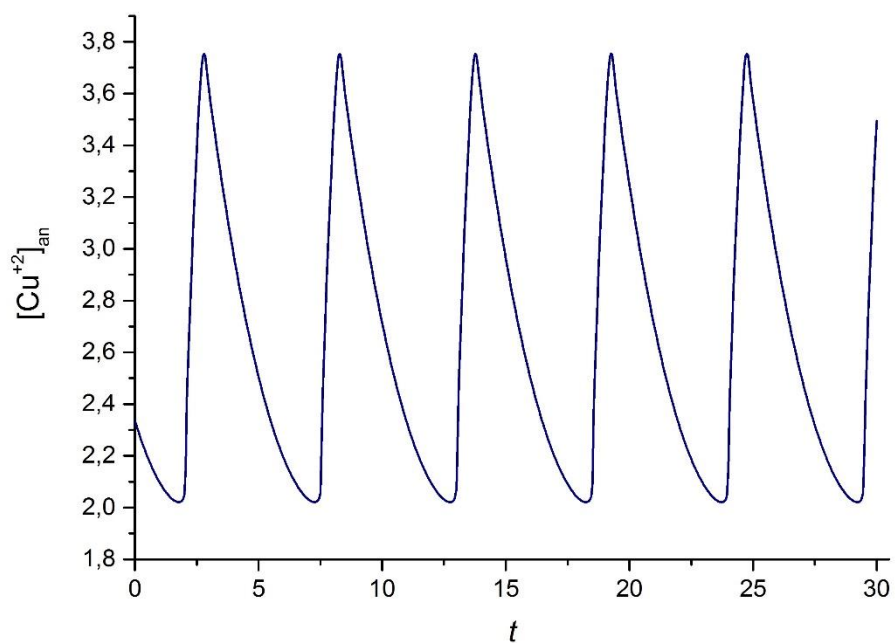
Σχήμα 13. Αναπαράσταση του j_{an} της ανόδου συναρτήσει του χρόνου (t)



Σχήμα 14. Μεταβολή της συγκέντρωσης των υδρογονοκατιόντων της ανόδου $[H^+]_{an}$ συναρτήσει του χρόνου (t)

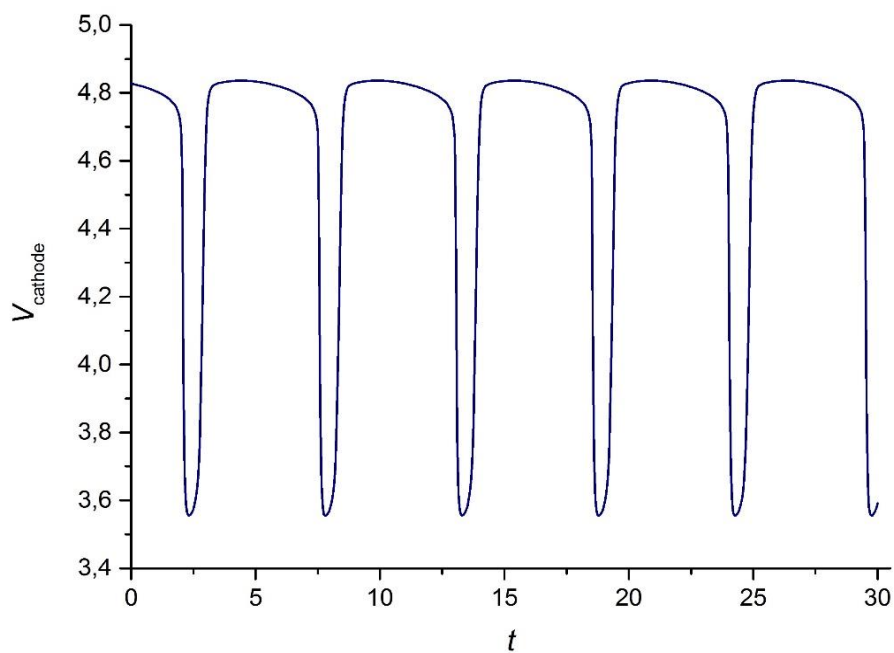


Σχήμα 15. Μεταβολή της συγκέντρωσης των κατιόντων σιδήρου της ανόδου $[Fe^{+2}]_{an}$ συναρτήσει του χρόνου (t)

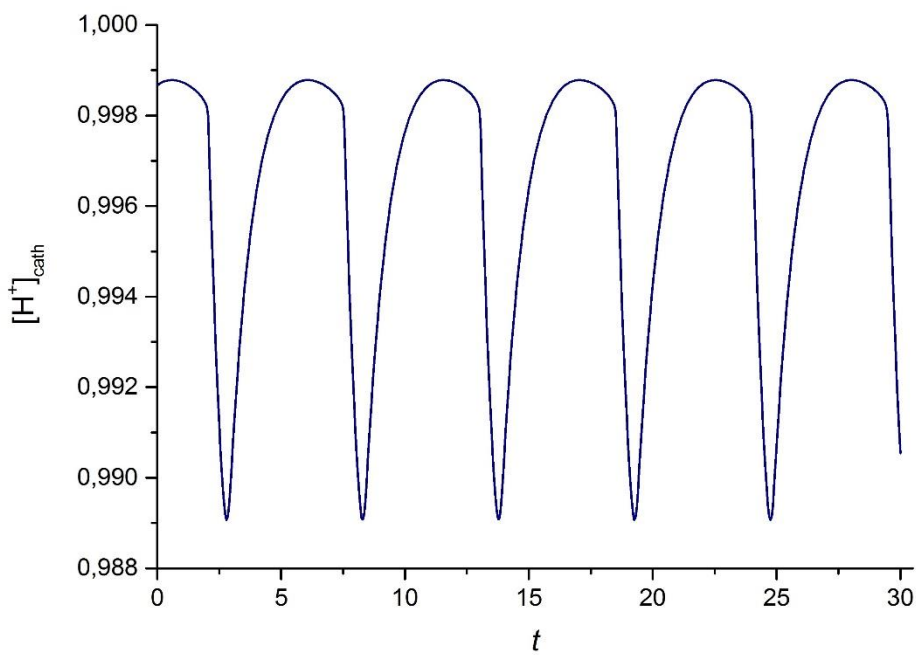


Σχήμα 16. Μεταβολή της συγκέντρωσης των κατιόντων χαλκού της ανόδου $[Cu^{+2}]_{an}$ συναρτήσει του χρόνου (t)

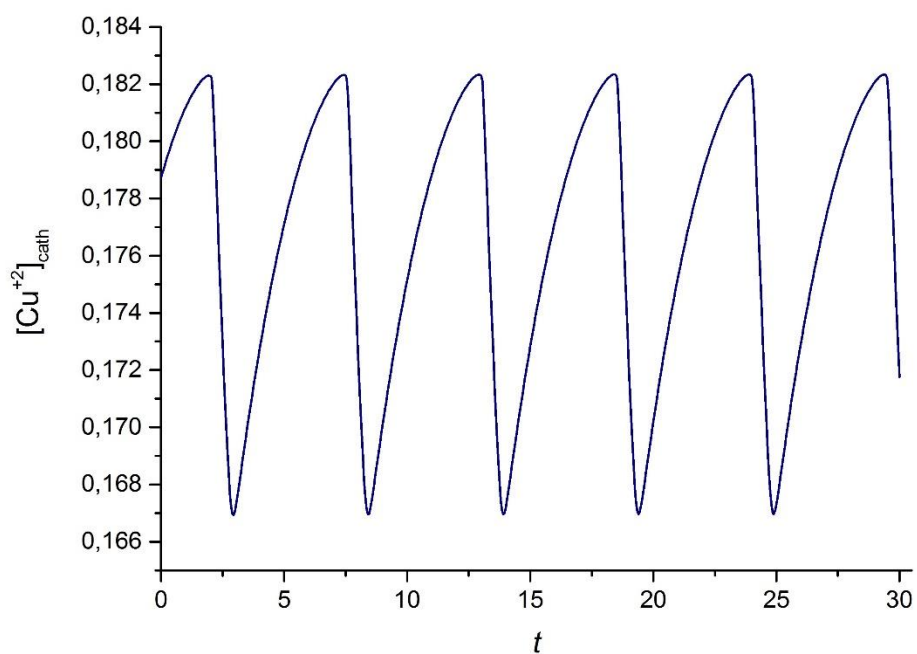
✓ Για την κάθοδο



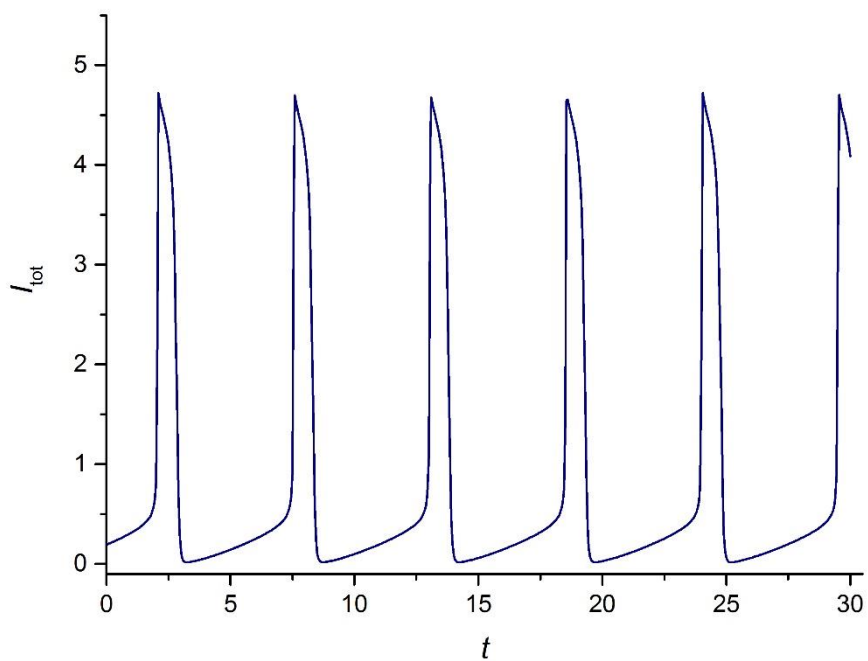
Σχήμα 17. Μεταβολή του δυναμικού της καθόδου ($V_{cathode}$) συναρτήσει του χρόνου (t)



Σχήμα 18. Μεταβολή της συγκέντρωσης των υδρογονοκατιόντων της καθόδου $[H^+]_{cath}$ συναρτήσει του χρόνου (t)



Σχήμα 19. Μεταβολή της συγκέντρωσης των κατιόντων χαλκού της καθόδου $[Cu^{+2}]_{cath}$ συναρτήσει του χρόνου (t)



Σχήμα 20. Μεταβολή συνολικού ρεύματος (I_{tot}) της δράσης συναρτήσει του χρόνου (t)

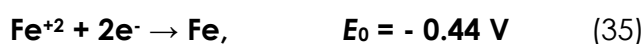
Η σύγκριση των αποτελεσμάτων με τα ποιοτικά αποτελέσματα που θα παρουσιαστούν στην Ενότητα 4 καταδεικνύουν ότι παρά την απλότητά του το μοντέλο αυτό μπορεί να περιγράψει ικανοποιητικά τη δυναμική συμπεριφορά ενός συστήματος Fe/ H₂SO₄, CuSO₄/Cu.

2.3 Ηλεκτροχημεία του ηλεκτροχημικού ταλαντωτή Fe | H₂SO₄, CuSO₄ | Cu

Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας το σύστημα που μελετήθηκε ήταν σε κάθε περίπτωση υδατικό διάλυμα H₂SO₄ και CuSO₄, σε διαφορετικές συγκεντρώσεις ανάλογα με τους στόχους του κάθε είδους πειραμάτων, στο οποίο είχαν εμβαπτιστεί ηλεκτρόδια Fe και Cu. Σε όλες ωστόσο τις συγκεντρώσεις που μελετήθηκαν η συνολική συμπεριφορά του συστήματος ποιοτικά δεν μεταβαλλόταν.

Γενικά, όταν ένα ηλεκτρόδιο σιδήρου βυθίζεται σε διάλυμα θειικού οξέος με την ταυτόχρονη παρουσία ιόντων χαλκού λαμβάνει χώρα αυθόρμητη απόθεση χαλκού στην ηλεκτροδιακή επιφάνεια.

Οι αντιδράσεις με τα πρότυπα δυναμικά τους για το συγκεκριμένο σύστημα φαίνονται παρακάτω (Εξ. 35-37):



Αν αντιστραφεί η αντίδραση αναγωγής του σιδήρου και προστεθεί με αυτή της αναγωγής του χαλκού τότε προκύπτει η εξής συνολική αντίδρασή (Εξ. 38),



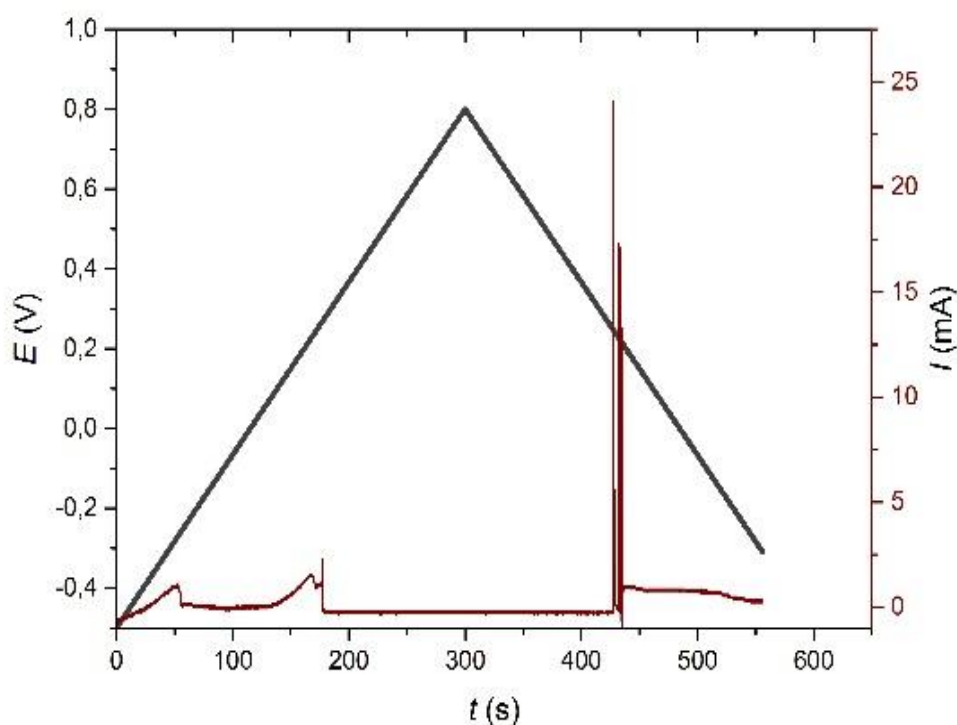
Το πρότυπο δυναμικό της συνολικής αντίδρασης είναι $E_0 = 0.44 + 0.34 = 0.78 \text{ V}$. Το θετικό πρόσημο του πρότυπου δυναμικού επιβεβαιώνει την αυθόρμητη οξείδωση του σιδήρου σε ιόντα σιδήρου και την αναγωγή των ιόντων χαλκού σε χαλκό.

Η διάλυση του σιδήρου και η απόθεση του χαλκού συνεχίζονται ως το σημείο όπου σχεδόν όλη η επιφάνεια του ηλεκτροδίου έχει καλυφθεί με χαλκό. Τότε το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος έχει μετατοπιστεί στη τιμή που αντιστοιχεί σε ηλεκτρόδιο χαλκού εμβαπτισμένο σε διάλυμα ιόντων χαλκού και το οποίο προκύπτει από την εξίσωση του Nernst (Εξ. 39),

$$E = E_0 + RT/2F \ln[\text{Cu}^{+2}] \quad (39)$$

Θεωρώντας $T = 298 \text{ K}$, το δυναμικό του ηλεκτροδίου (E) υπολογίζεται στα 0.328 V vs NHE ή $E=0.084 \text{ V vs SCE}$.

Μια τυπική, συμπεριφορά του συστήματος είναι αυτή που παρουσιάζεται στο Σχ. 21.



Σχήμα 21. Συμπεριφορά του συστήματος κατά την κυκλική σάρωση των δυναμικών από τα -0.5 V ως τα 0.8 V και ξανά πίσω στα -0.5 V

Συγκεκριμένα, για το εύρος δυναμικών από -0.45 V έως $+0.2 \text{ V}$ παρατηρείται ενεργή ηλεκτροδιάλυση του σιδήρου προς κατιόντα σιδήρου (Fe^{+2}). Από τα -0.205 V έως τα -0.23 V παρατηρείται ο σχηματισμός οριακού ρεύματος λόγω της καταβύθισης άλατος του σιδήρου στην ηλεκτροδιακή επιφάνεια. Σε τιμές δυναμικού 0 V έως $+0.23 \text{ V}$ παρατηρείται η ηλεκτροδιάλυση του χαλκού που έχει αποτεθεί στην επιφάνεια του σιδήρου. Τέλος για δυναμικά μεγαλύτερα από 0.230 V ο σίδηρος παθητικοποιείται λόγω του σχηματισμού οξειδίου και το ρεύμα ελαχιστοποιείται.

Γνωρίζοντας, λοιπόν, το εύρος των δυναμικών στα οποία λειτουργεί το σύστημα μελετήθηκε η περιοχή ταλαντώσεων αυτού καθώς και η συμπεριφορά του και συγκεκριμένα φαινόμενα με ιδιαίτερο ενδιαφέρον.

3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Η διάταξη που χρησιμοποιήθηκε, κατά την εκπόνηση της παρούσας μελέτης, αποτελείται από ζεύγη σιδήρου-χαλκού (Fe-Cu), στα οποία ο σίδηρος λειτουργεί πάντα ως άνοδος και ο χαλκός ως κάθοδος. Οι άνοδοι, σχήματος κυκλικού δίσκου, κατασκευάσθηκαν από σύρμα Fe (Sigma-Aldrich 99.9+%) διαμέτρου 1 mm, εγκυβωτισμένο σε μονωτικό υλικό. Οι κάθοδοι, σχήματος σπειράματος, κατασκευάσθηκαν από σύρμα Cu (Aldrich, >99.9%) διαμέτρου 1 mm. Τα ζεύγη βρίσκονταν εμβαπτισμένα σε ηλεκτρολυτικό διάλυμα 1M θειικού οξέος (H_2SO_4 , Fischer Scientific, Analytical Reagent Grade) και 0.4M θειικού χαλκού ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$ Alfa Aesar, 99%). Η απαιτούμενη κάθε φορά τάση εφαρμόζοταν μέσω μιας πηγής δυναμικού, 15 γαλβανικών μονωμένων καναλιών, η οποία επιτρέπει τον έλεγχο του δυναμικού στα επί μέρους ζεύγη ηλεκτροδίων. Το καταγραφικό σύστημα αποτυπώνει την ηλεκτρική απόκριση (ρεύμα) του συστήματος συναρτήσει του χρόνου. Στο Σχ. 22 παρουσιάζεται η συνολική διάταξη.



Σχήμα 22. Πειραματική διάταξη

Για τα πειράματα στα οποία χρειάστηκε η καταγραφή του δυναμικού (V) χρησιμοποιήθηκαν εργαστηριακά βολτόμετρα PeakTech 2005 και παλμογράφος DL708E 8CH Digital Scope της Yokogawa.

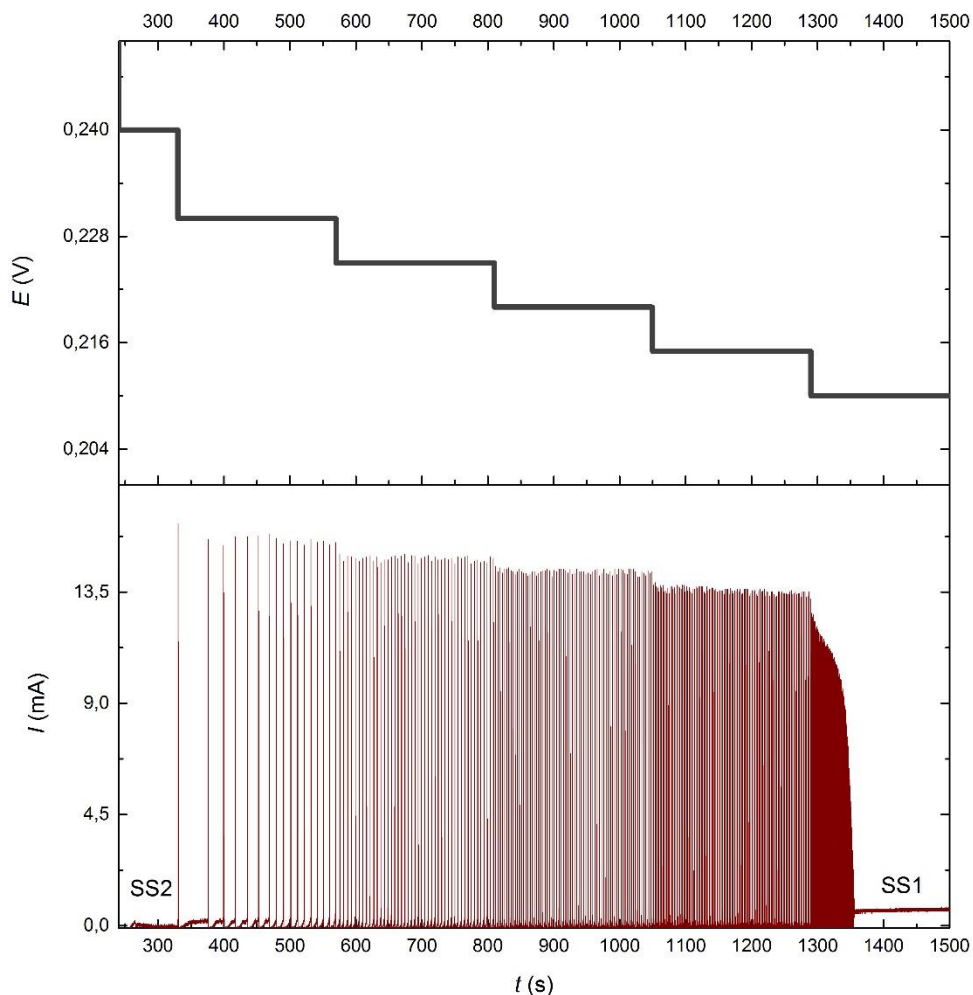
Στα πειράματα ψεκασμού, η ροή του ψεκαζόμενου υγρού ρυθμίστηκε με περισταλτική αντλία IsmaTec, ενώ η διοχέτευσή του στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου Cu πραγματοποιήθηκε μέσω γυάλινου τριχοειδούς σωληναρίου.

4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

4.1 Μελέτη του αυτόνομου ταλαντωτή

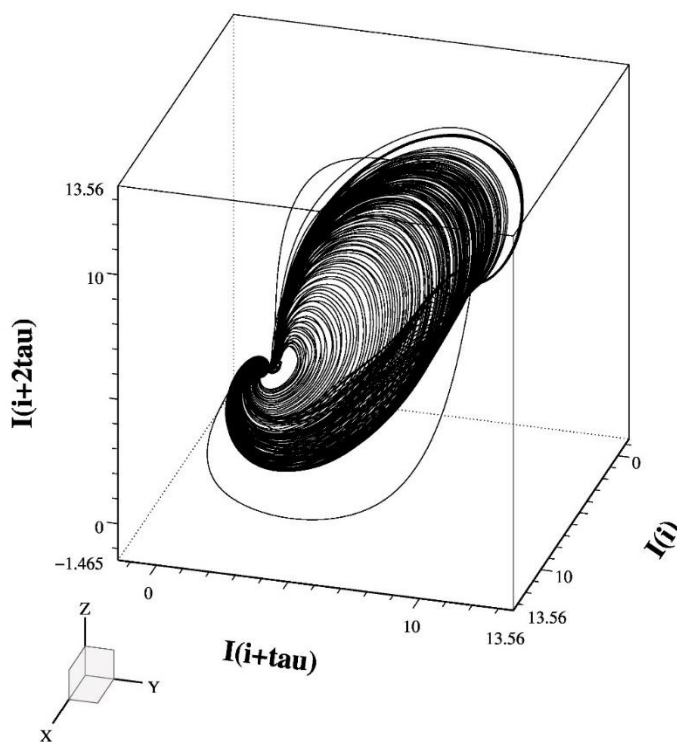
Τα πειράματα που περιγράφονται στην παρούσα ενότητα είχαν ως στόχο τον προσδιορισμό της περιόδου των ταλαντώσεων (T), του πλάτους των ταλαντώσεων του ρεύματος (I_{max}) και το εύρος της περιοχής ταλαντώσεων του συστήματος, συναρτήσει του εφαρμοζόμενου δυναμικού (E). Ο προσδιορισμός των συγκεκριμένων χαρακτηριστικών θεωρήθηκε χρήσιμος -και άρα αναγκαίος- προκειμένου να χρησιμοποιηθούν οι αντίστοιχες τιμές ως βάση για τη μελέτη των πειραματικών αποτελεσμάτων στη συνέχεια.

Αρχικά, πραγματοποιήθηκαν πειράματα υπό την επίδραση διαφόρων τιμών εφαρμοζόμενου δυναμικού (E) και καταγράφηκαν οι αντίστοιχες αποκρίσεις.



Σχήμα 23. Επίδραση του εφαρμοζόμενου δυναμικού E στη δυναμική συμπεριφορά του ταλαντωτή για $l = 1$ cm

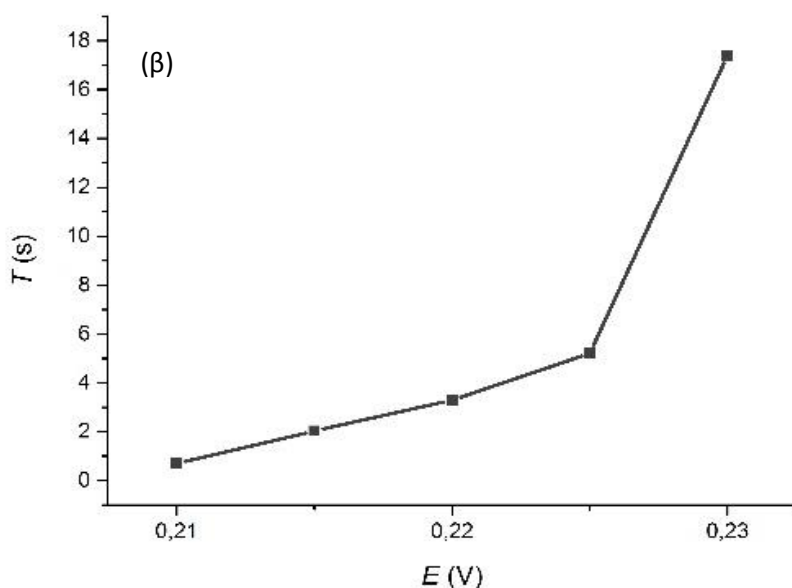
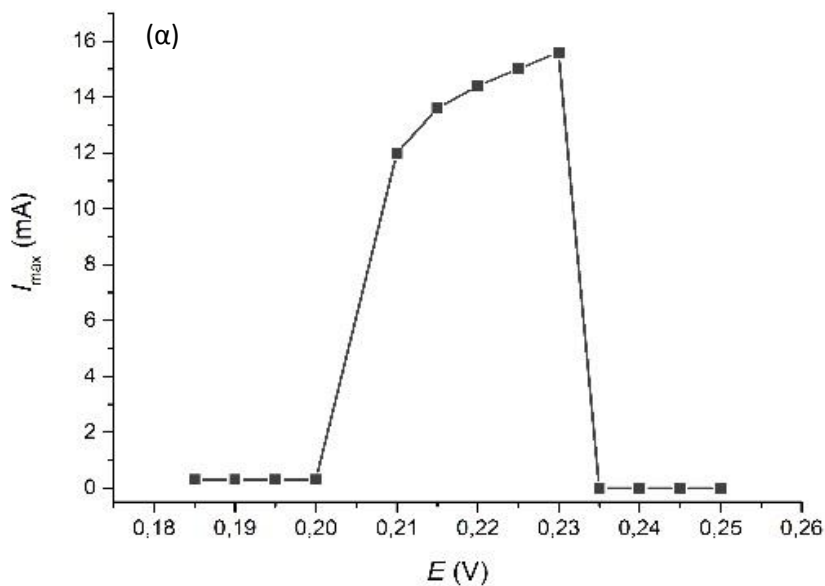
Στο Σχ. 23 παρουσιάζεται η απόκριση ενός ηλεκτροημικού ταλαντωτή για απόσταση μεταξύ των ηλεκτροδίων $l = 1 \text{ cm}$. Αρχικά, το δυναμικό του συστήματος λαμβάνει την τιμή $+0.24 \text{ V}$. Το δυναμικό παραμένει στην τιμή αυτή για ένα χρονικό διάστημα και καταγράφεται το ρεύμα που διέρχεται μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων. Στη συνέχεια, το δυναμικό λαμβάνει λιγότερο ανοδική τιμή για ορισμένο χρόνο και καταγράφεται ξανά το ρεύμα κ.ο.κ. Παρατηρείται ότι όταν η τιμή του δυναμικού είναι $+0.24 \text{ V}$ το σύστημα βρίσκεται σε στατική κατάσταση SS2 και το ρεύμα λαμβάνει χαμηλή τιμή, περίπου ίση με το 0. Στην κατάσταση αυτή, το ηλεκτρόδιο του Fe είναι παθητικοποιημένο, δηλαδή στην επιφάνειά του έχει σχηματιστεί οξείδιο του σιδήρου, το οποίο λόγω των μονωτικών ιδιοτήτων του παρεμποδίζει τη διέλευση του ρεύματος [Barcia, 1992, Bartlett, 1952, Erelboin, 1972]. Για τιμές δυναμικού μεταξύ $+0.225 \text{ V}$ και $+0.21 \text{ V}$ το σύστημα εμφανίζει περιοδικές ταλαντώσεις ρεύματος μεγάλου πλάτους. Το πλάτος κυμαίνεται μεταξύ των τιμών $14-13 \text{ mA}$, και η τιμή του πλάτους μειώνεται καθώς το δυναμικό γίνεται λιγότερο ανοδικό. Για τιμές δυναμικού μικρότερες των $+0.21 \text{ V}$ το σύστημα βρίσκεται σε στατική κατάσταση SS1, όπου το ρεύμα είναι σταθερό και λαμβάνει την τιμή 0.6 mA . Στην κατάσταση αυτή, το ηλεκτρόδιο είναι ημιπαθητικοποιημένο λόγω του σχηματισμού αλάτων στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου σιδήρου [Beck, 1982]. Παρατηρείται ότι το σύστημα τείνει προς την κατάσταση SS1 μέσω φθινουσών ταλαντώσεων, γεγονός που αποτελεί ένδειξη ότι αυτή η κατάσταση αποτελεί μια ευσταθή εστία. Οι τροχιές του συστήματος προς την ευσταθή εστία SS1 μπορούν να αναπαρασταθούν χρησιμοποιώντας το θεώρημα Takens [Packard, 1980, Takens, 1974, Takens, 1981] και παρουσιάζονται στο Σχ. 24, για χρόνο υστέρησης ένα σημείο και διάσταση του χώρου των φάσεων 6.



Σχήμα 24. Αναπαράσταση των τροχιών στο χώρο των φάσεων, από ευσταθής ταλαντώσεις προς ευσταθή εστία SS1

Συνεπώς, με τα πειράματα αυτά προσδιορίστηκε ως εύρος δυναμικών στα όρια του οποίου το σύστημα δίνει ταλαντώσεις αυτό ανάμεσα στα +0.225 V και +0.21 V.

Με περαιτέρω επεξεργασία των παραπάνω αποτελεσμάτων εξήχθησαν και τα διαγράμματα που παρουσιάζουν την εξάρτηση τόσο του πλάτους (I_{max}) όσο και της περιόδου (T) των ταλαντώσεων από την τιμή του εφαρμοζόμενου δυναμικού (E).

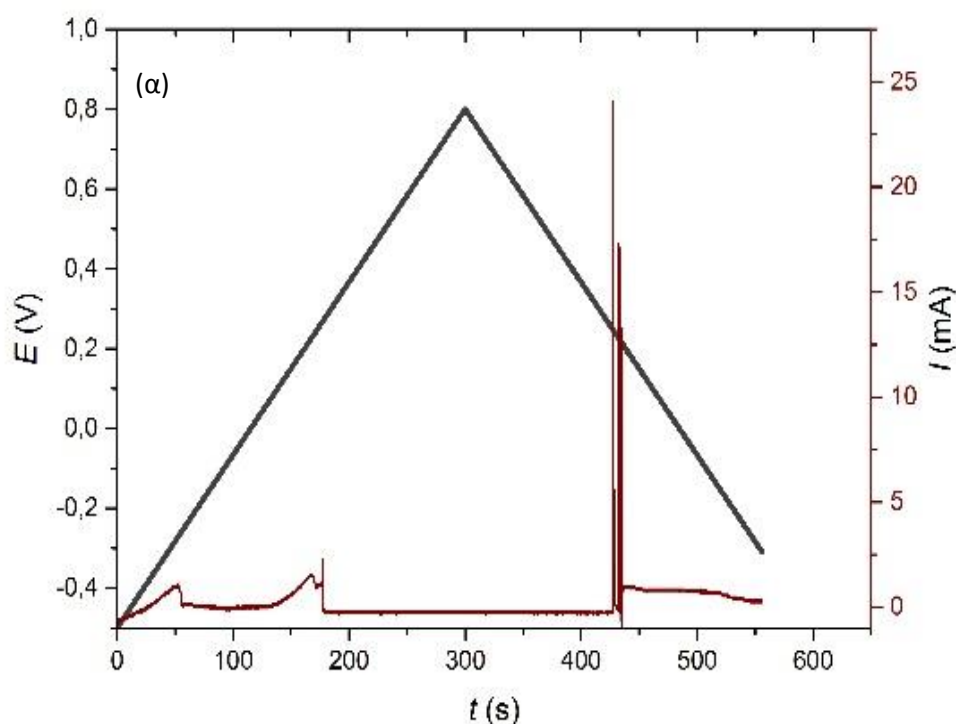


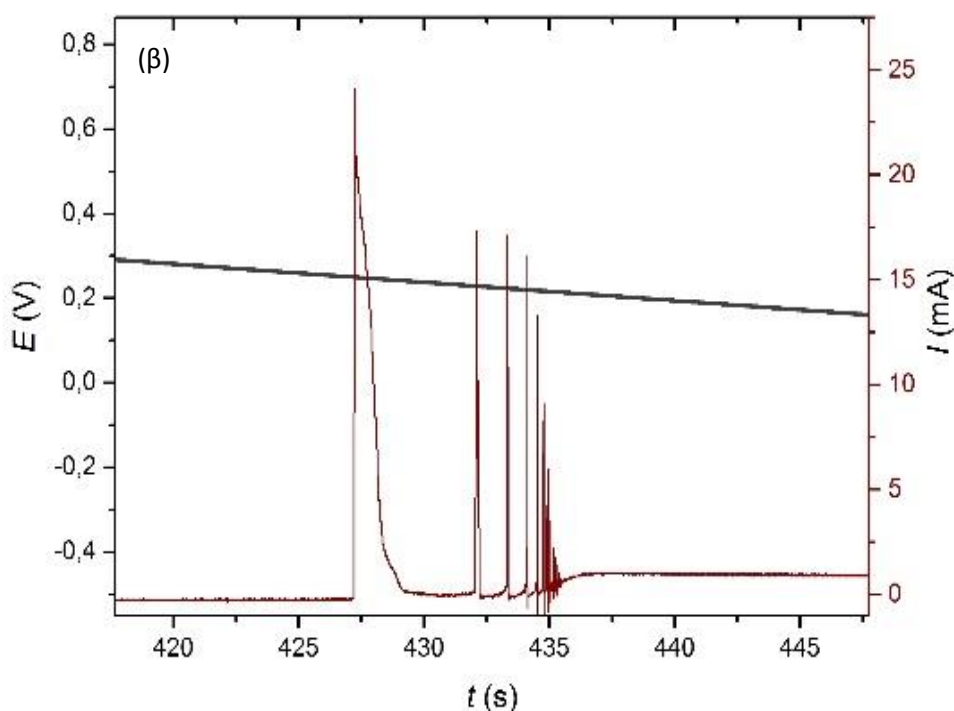
Σχήμα 25. (α) Εξάρτηση του πλάτους I_{max} ως προς το εφαρμοζόμενο δυναμικό E και (β) Εξάρτηση της περιόδου T από το εφαρμοζόμενο δυναμικό E , για $l = 1$ cm

Στο Σχ. 25(α) παρουσιάζεται η μεταβολή του πλάτους (I_{max}) συναρτήσει του δυναμικού (E). Στην πρώτη στατική κατάσταση το μέγιστο ρεύμα εμφανίζει τιμή λίγο πάνω από το μηδέν και συγκεκριμένα $+0.3 \text{ mA}$ (SS1), ενώ στη δεύτερη στατική κατάσταση (SS2) το ρεύμα που διαπερνά το σύστημα είναι και πρακτικά 0 mA . Στην περιοχή των ταλαντώσεων αποτυπώνεται η σχετική αύξηση της τιμής του μέγιστου ρεύματος με την αντίστοιχη αύξηση της τιμής του εφαρμοζόμενου δυναμικού. Στο Σχ. 25(β), φαίνεται η αύξηση της περιόδου (T) των ταλαντώσεων του συστήματος με την αύξηση του δυναμικού (E).

Αν και τα παραπάνω αποτελέσματα περιγράφουν εξαιρετικά πιστά τη συμπεριφορά του συστήματος, αρκετές φορές κατά τη διάρκεια επόμενων πειραμάτων, παρατηρήθηκε δυσκολία παραγωγής ταλαντώσεων υπό την επίδραση δυναμικών, οι τιμές των οποίων κυμαινόνταν στα όρια της παραπάνω περιοχής. Επίσης, μικρές αλλαγές στις αποστάσεις (l) μεταξύ των ηλεκτροδίων των ταλαντωτών οδηγούσαν σε μικρές μετατοπίσεις της περιοχής των ταλαντώσεων.

Για το λόγο αυτόν, πραγματοποιήθηκε σειρά πειραμάτων με τα ηλεκτρόδια να τοποθετούνται στις αντιπροσωπευτικές αποστάσεις (l) του 1 cm («κοντά») και των 5 cm («μακριά»), προκειμένου να απαντηθεί επακριβώς το ερώτημα.

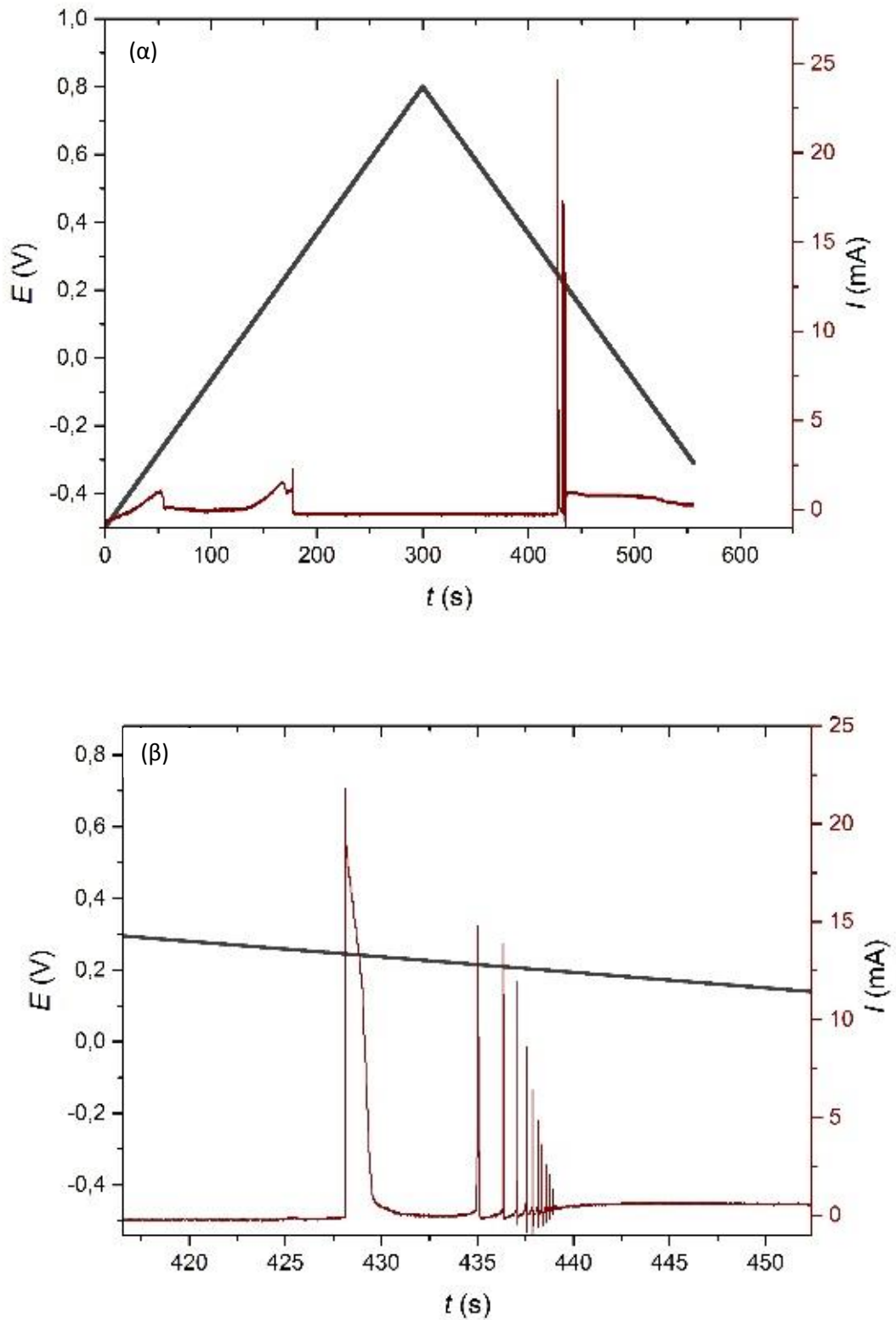




Σχήμα 26. (α) Εύρος δυναμικών στα οποία το σύστημα βρίσκεται στην ενεργή περιοχή όταν τα ηλεκτρόδια Fe/Cu απέχουν μεταξύ τους απόσταση l ίση με 1cm και (β) μεγεθυμένη στην περιοχή των ταλαντώσεων. Ταχύτητα σάρωσης 4.3 mV/s

Στο Σχ. 26(α) φαίνεται συνολικά η απόκριση του συστήματος κατά τη διάρκεια της κυκλικής σάρωσης των δυναμικών από τα -0.5 V έως τα +0.8 V και ξανά στα -0.5 V, με ταχύτητα σάρωσης 4.3 mV/s, όταν τα ηλεκτρόδια Fe/Cu απέχουν μεταξύ τους απόσταση l ίση με 1cm. Για χαμηλές τιμές δυναμικού, από -0.5 V έως -0.4 V, παρατηρείται ηλεκτροδιάλυση του σιδήρου. Για τιμές δυναμικού από -0.4 V έως 0 V, το ρεύμα αποκτά σταθερή τιμή (στατική κατάσταση SS1). Για τιμές δυναμικού από 0 V έως +0.25 V παρατηρείται ηλεκτροδιάλυση του χαλκού που έχει αποτεθεί αυθόρμητα πάνω στην επιφάνεια του σιδήρου. Στο εύρος δυναμικών από +0.25 V έως +0.8 V το ηλεκτρόδιο του σιδήρου είναι παθητικοποιημένο (στατική κατάσταση SS2). Κατά την καθοδική σάρωση η κατάσταση SS2 μεταβαίνει στην ταλαντούμενη συμπεριφορά και εμφανίζονται ταλαντώσεις στο εύρος δυναμικών από +0.25 V έως +0,21 V. Για λιγότερα ανοδικά δυναμικά το σύστημα τείνει ξανά στην κατάσταση SS1. Με μεγαλύτερη ακρίβεια παρουσιάζεται στο Σχ. 26(β) η περιοχή των ταλαντώσεων για αυτή την περίπτωση και επαληθεύεται το εύρος των ταλαντώσεων στα (+0.21) V – (+0.25) V.

Αντίστοιχα, στο Σχ. 27(α) φαίνεται συνολικά η απόκριση του συστήματος κατά τη διάρκεια της κυκλικής σάρωσης των δυναμικών από τα -0.5 V έως τα +0.8 V και ξανά στα -0.5 V, όταν τα ηλεκτρόδια Fe/Cu απέχουν μεταξύ τους απόσταση l ίση με 5 cm. Με μεγαλύτερη ακρίβεια παρουσιάζεται στο Σχ. 27(β) η περιοχή των ταλαντώσεων για αυτή την περίπτωση και προσδιορίζεται στο εύρος (+0.200) V – (+0.240) V.

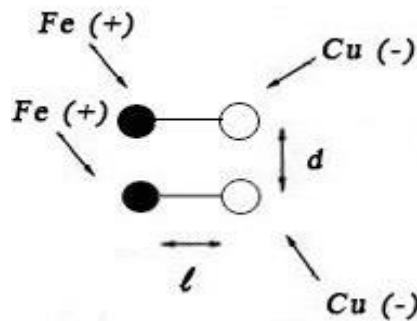


Σχήμα 27. (α) Εύρος δυναμικών στα οποία το σύστημα βρίσκεται στην ενεργή περιοχή όταν τα ηλεκτρόδια Fe/Cu απέχουν μεταξύ τους απόσταση (l) 5 cm και (β) μεγέθυνση στην περιοχή των ταλαντώσεων. Ταχύτητα σάρωσης 4.3 mV/s

Συμπερασματικά, η περιοχή των ταλαντώσεων για το σύστημα κυμαίνεται σε ένα εύρος της τάξης των 40 mV και εξαρτάται από την απόσταση l .

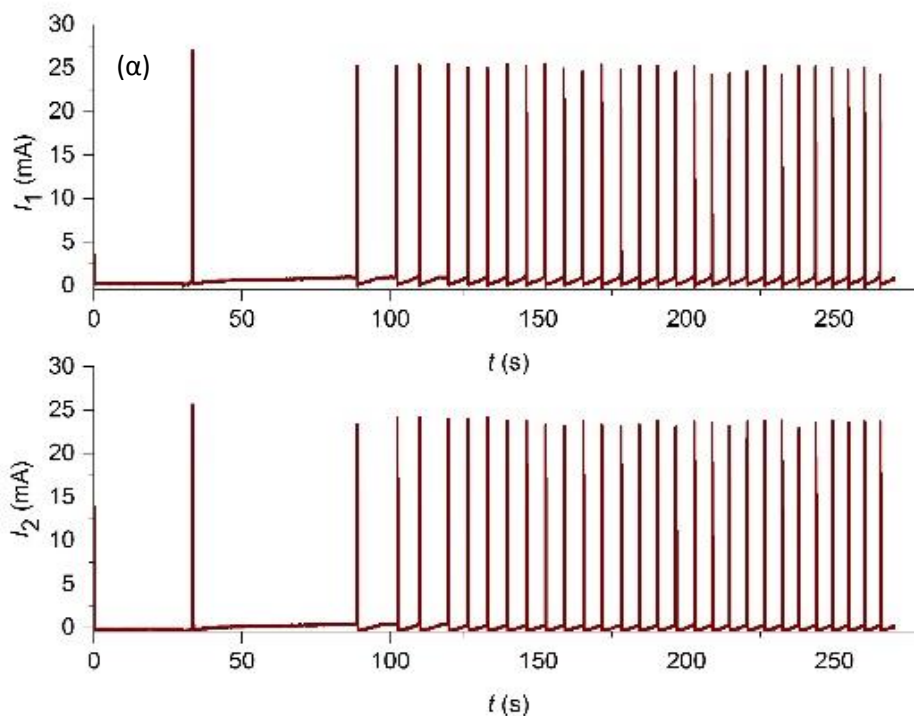
4.2 Σύζευξη ταλαντωτών

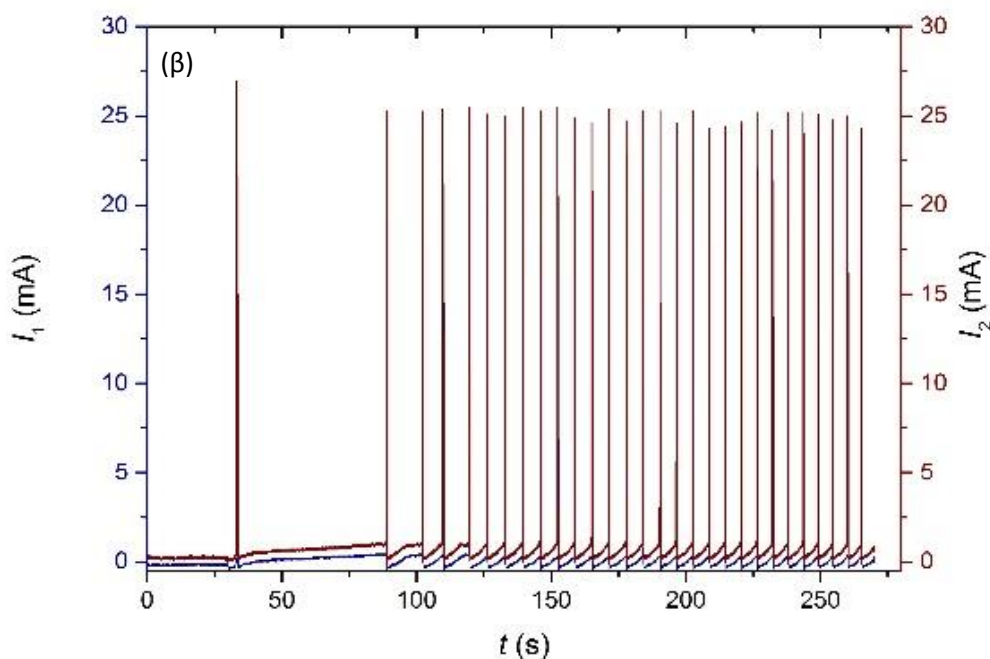
Στη συνέχεια και μετά τη μελέτη τη μελέτη του αυτόνομου ταλαντωτή, πραγματοποιήθηκαν πειράματα σε δίκτυο δύο ταλαντωτών Fe-Cu προκειμένου να μελετηθεί η δυνατότητα ή μη συγχρονισμού τους.



Σχήμα 28. (α) Δίκτυο ζευγών ηλεκτροδίων Fe-Cu

Το απλούστερο δίκτυο ηλεκτροχημικών ταλαντωτών Fe-Cu που εμφανίζει συγχρονισμό, παρουσιάζεται στο Σχ. 28. Τα ηλεκτρόδια Fe-Cu απέχουν μεταξύ τους απόσταση (l) ίση με 1 cm, ενώ τα ηλεκτρόδια γειτονικών ζευγών ηλεκτροδίων απέχουν απόσταση (d) ίση με 0.5 cm. Η πιο ενδιαφέρουσα απόκριση αυτού του δικτύου είναι η ταλάντωση των δύο ζευγών ηλεκτροδίων εντός φάσης σε σχέση 1:1 (Σχ. 29).



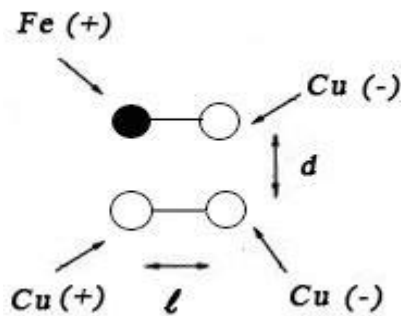


Σχήμα 29. (α) Συγχρονισμός εντός φάσης για ένα δίκτυο δύο ηλεκτροχημικών ταλαντωτών υπό δυναμικό $E_1 = E_2 = 0.215 \text{ V}$ και (β) Αναπαράσταση του συγχρονισμού των δύο ταλαντωτών σε κοινό διάγραμμα. Τα ηλεκτρόδια Fe-Cu απέχουν μεταξύ τους απόσταση (l) ίση με 1 cm , ενώ τα ηλεκτρόδια γειτονικών ζευγών ηλεκτροδίων απέχουν απόσταση (d) ίση με 0.5 cm

Στην παραπάνω περίπτωση, εφαρμόστηκε και στους δύο αυτόνομους ταλαντωτές Fe-Cu δυναμικό $E_1 = E_2 = +0.215 \text{ V}$. Σύμφωνα με τα αρχικά αποτελέσματα, στη συγκεκριμένη περιοχή και με την επίδραση του ίδιου δυναμικού σε έναν ταλαντωτή παρατηρούνται ταλαντώσεις με περίοδο (T) περίπου ίση με 2 s . Στο σύστημα των δύο ταλαντωτών και οι δύο «καθυστερούν» κατά περίπου 4 s και δίνουν ταλαντώσεις με περίοδο (T) ίση με περίπου 6 s . Με αυτόν τον τρόπο επιτυγχάνεται ο συγχρονισμός των δύο ταλαντωτών εντός φάσης και σε σχέση 1:1, όπως ακριβώς δείχνεται στα Σχ. 29(α) και 29(β).

Ακόμα μεγαλύτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η μελέτη του συγχρονισμού εκτός φάσης, σε σχέση 1:1. Επειδή, ωστόσο, αυτή αποδείχθηκε ιδιαίτερα δύσκολη και περίπλοκη, παρουσιάζεται μεμονωμένα και αναλυτικά στην Ενότητα 4.3.

Η δεύτερη ομάδα πειραμάτων στα πλαίσια της μελέτης της σύζευξης ταλαντωτών, αφορά στη διερεύνηση της δυνατότητας διέγερσης ενός δικτύου ζευγών ηλεκτροδίων Fe-Cu μέσω εξωτερικού διεγέρτη Cu-Cu (Σχ. 30), ο οποίος δεν είναι ταλαντωτής. Η περίπτωση αυτή αφορά διέγερση του ταλαντωτή κυρίως λόγω των μεταβολών του ηλεκτρικού πεδίου στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{CuSO}_4$.

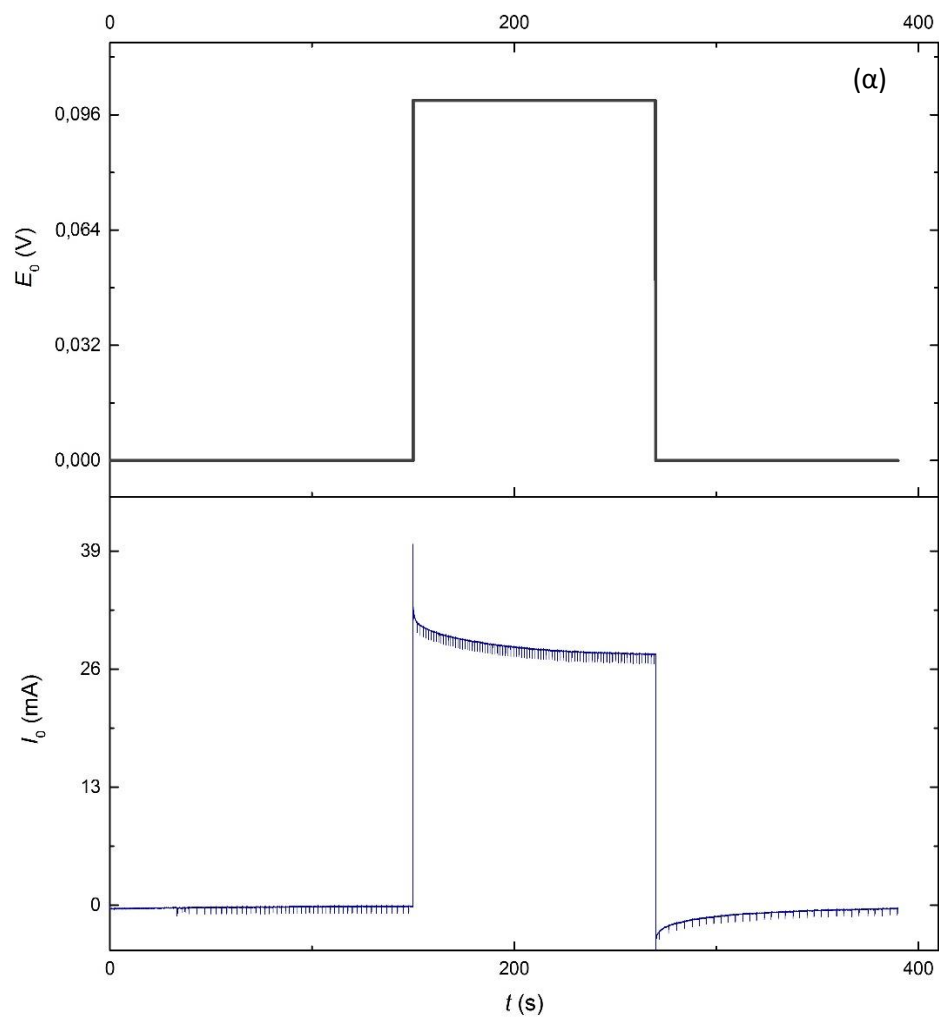


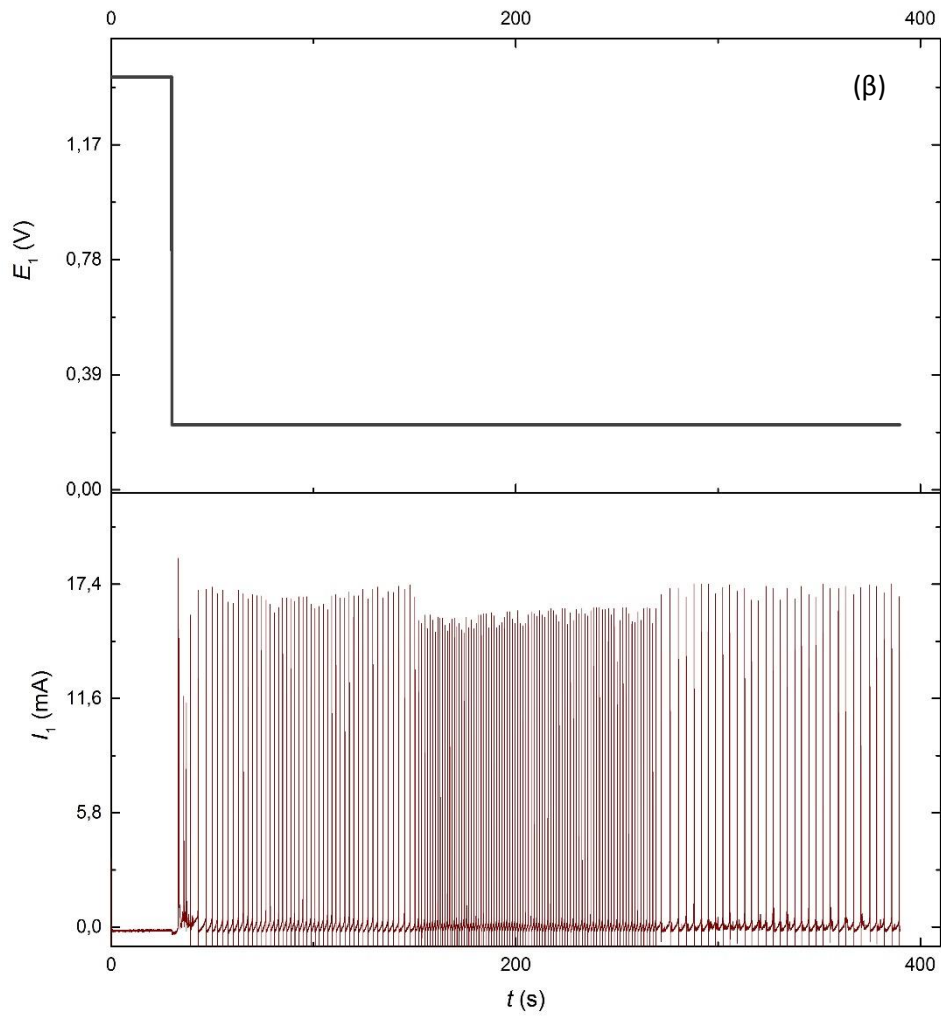
Σχήμα 30. Διάταξη ενός ταλαντωτή (Fe-Cu) και ενός διεγέρτη (Cu-Cu)

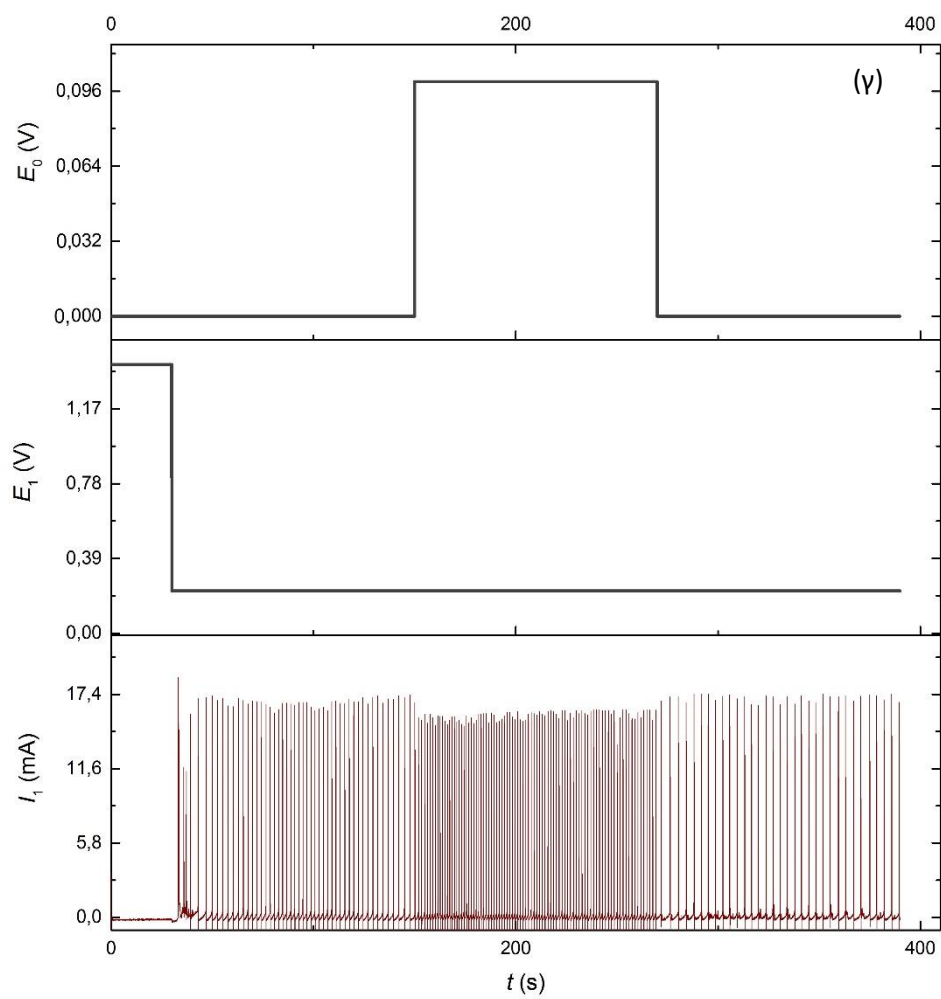
Στην παραπάνω διάταξη τα ηλεκτρόδια Fe-Cu και Cu-Cu απέχουν μεταξύ τους απόσταση (l) ίση με 1 cm, ενώ τα ηλεκτρόδια γειτονικών ζευγών ηλεκτροδίων απέχουν απόσταση (d) ίση με 0.5 cm. Τα πιο ενδιαφέροντα αποτελέσματα αποτυπώθηκαν όταν στο ζεύγος-διεγέρτη εφαρμόστηκαν τιμές δυναμικού $E_0 = +0.1$ V και $+0.25$ V.

Στην πρώτη περίπτωση (Σχ. 31), παρατηρήθηκε έντονη μείωση της περιόδου των ταλαντώσεων του συστήματος. Στο Σχ. 31(α) παρουσιάζεται η απόκριση του ζεύγους-διεγέρτη υπό την επίδραση εξωτερικού δυναμικού E_0 , στο Σχ. 31(β) η αντίστοιχη απόκριση του ζεύγους Fe-Cu κατά τη διάρκεια του πειράματος, υπό την επίδραση εξωτερικού δυναμικού E_1 , ενώ στο Σχ. 31(γ) παρουσιάζεται η απόκριση του εξαρτημένου ταλαντωτή συγκριτικά με τις αντίστοιχες τιμές δυναμικών E_0 και E_1 .

Αρχικά και για διάρκεια 120 s, στον εξωτερικό διεγέρτη Cu-Cu (Σχ. 31(α)) εφαρμόζεται δυναμικό $E_0 = 0$ V, ενώ στον υπό μελέτη ταλαντωτή Fe-Cu (Σχ. 31(β)) εφαρμόζονται εξωτερικά δυναμικά $E_1 = +0.22$ V. Ο ταλαντωτής Fe-Cu εμφανίζει ταλαντώσεις περιόδου $T = 2$ s. Μετά τα πρώτα 120 s το δυναμικό E_0 του ζεύγους Cu-Cu ρυθμίζεται στα $+0.1$ V. Ταυτόχρονα, και ενώ η τιμή E_1 του ζεύγους Fe-Cu παραμένει σταθερή στα $+0.22$ V, παρατηρείται μείωση της περιόδου του T , η οποία παίρνει πλέον τιμή ίση με 1.5 s. Μετά από άλλα 120 s στις παραπάνω συνθήκες το σύστημα επανέρχεται στις τιμές $E_0 = 0$ V και $E_1 = +0.22$ V και το ζεύγος Fe-Cu επανέρχεται σε ταλαντώσεις μεγαλύτερης περιόδου, τιμής πλέον ίσης με $T = 3.5$ s και τις διατηρεί για ακόμα 120 s (Σχ. 31(γ)).





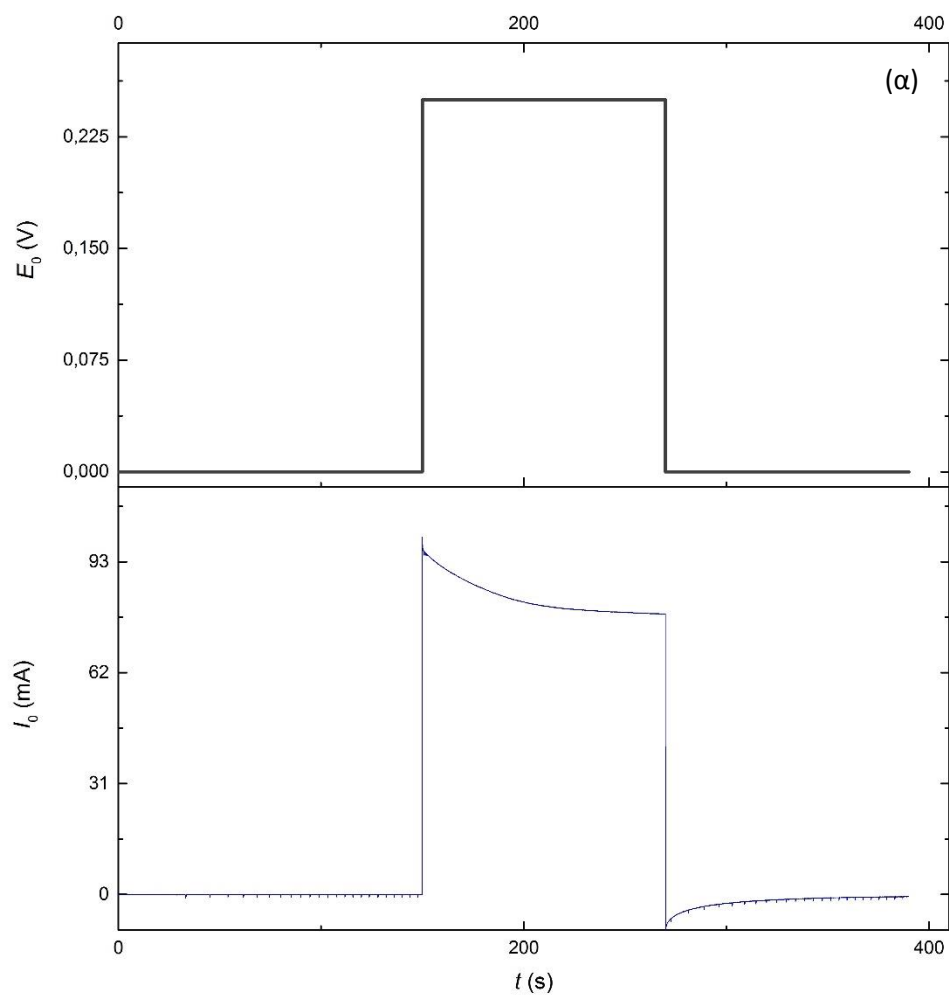


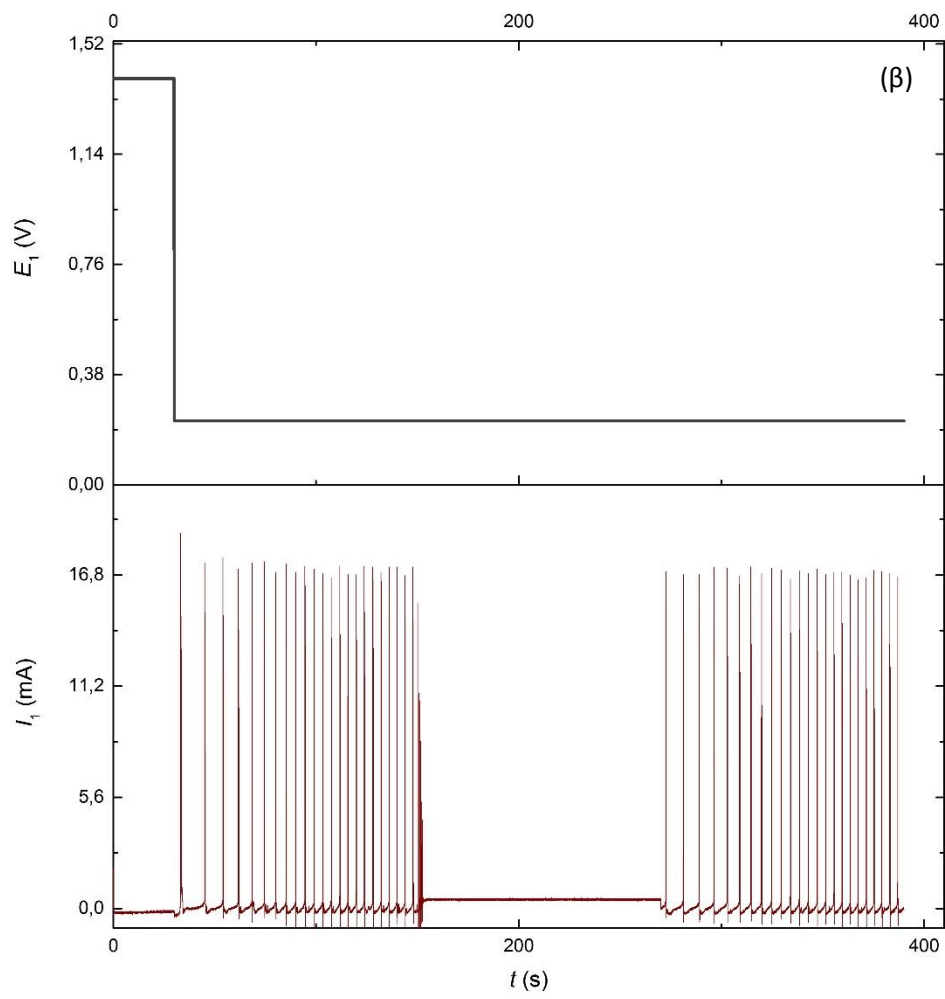
Σχήμα 31. (α) Απόκριση του ζεύγους-διεγέρτη Cu-Cu υπό την επίδραση εξωτερικού δυναμικού E_0 , (β) Απόκριση του ζεύγους Fe-Cu υπό την επίδραση εξωτερικού δυναμικού E_1 και (γ) Επίδραση ηλεκτρικής διέγερσης στον ηλεκτροχημικό ταλαντωτή με δυναμικό $E_1 = + 0.22$ V και δυναμικό διεγέρτη Cu-Cu, $E_0 = +0.1$ V

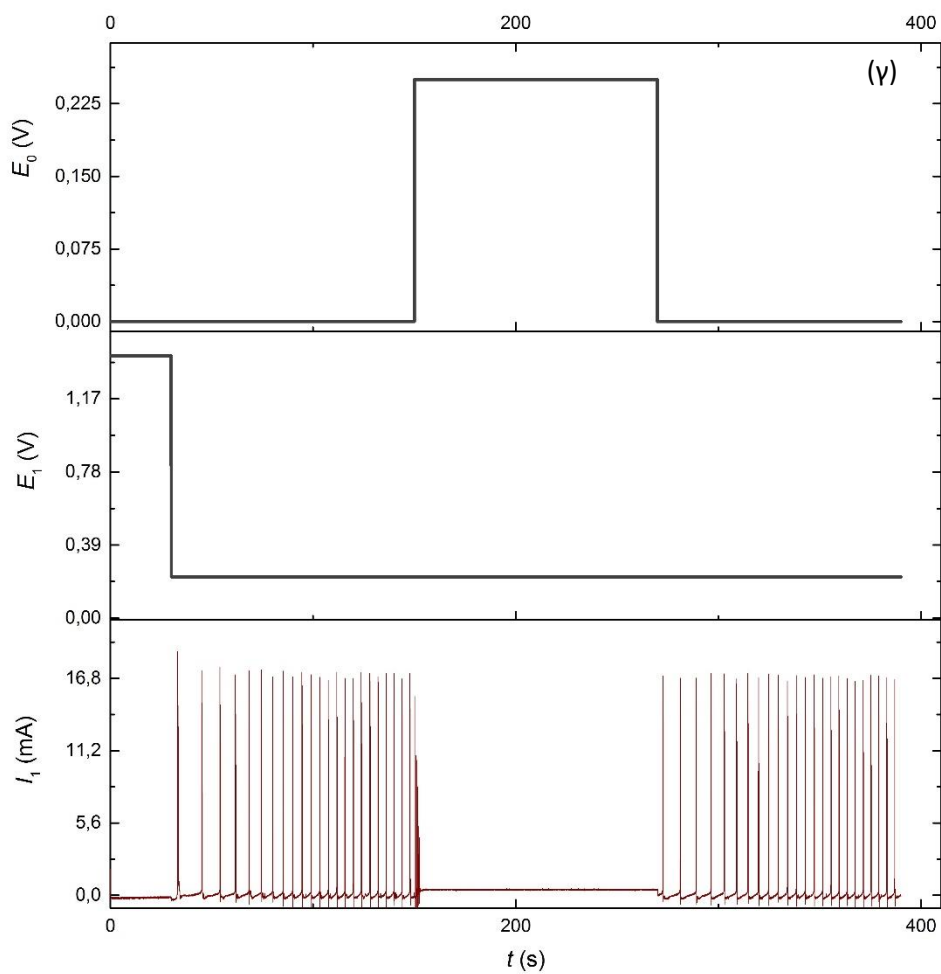
Στη δεύτερη περίπτωση (Σχ. 32), παρατηρήθηκε παύση των ταλαντώσεων του συστήματος. Στο Σχ. 32(α) παρουσιάζεται η απόκριση του ζεύγους-διεγέρτη υπό την επίδραση εξωτερικού δυναμικού E_0 , στο Σχ. 32(β) η αντίστοιχη απόκριση του ζεύγους Fe-Cu κατά τη διάρκεια του πειράματος, υπό την επίδραση εξωτερικού δυναμικού E_1 , ενώ στο Σχ. 32(γ) παρουσιάζεται η απόκριση του εξαρτημένου ταλαντωτή συγκριτικά με τις αντίστοιχες τιμές δυναμικών E_0 και E_1 .

Αρχικά και για διάρκεια 120 s, τόσο στον εξωτερικό διεγέρτη Cu-Cu (Σχ. 32(α)) εφαρμόζεται δυναμικό $E_0 = 0$ V, ενώ στον υπό μελέτη ταλαντωτή Fe-Cu (Σχ. 32(β)) εφαρμόζεται δυναμικό $E_1 = +0.22$ V. Ο ταλαντωτής Fe-Cu εμφανίζει ταλαντώσεις περιόδου $T = 4.5$ s. Μετά τα πρώτα 120 s το δυναμικό E_0 του ζεύγους Cu-Cu ρυθμίζεται στα +0.25 V. Ταυτόχρονα, και ενώ η τιμή E_1 του ζεύγους Fe-Cu παραμένει σταθερή στα +0.22 V, παρατηρείται παύση των ταλαντώσεών του. Μετά από άλλα 120 s, στις παραπάνω συνθήκες, το σύστημα επανέρχεται στις τιμές $E_0 = E_1 = +0.22$ V και το ζεύγος Fe-Cu επανέρχεται σε ταλαντώσεις με περίοδο ξανά ίση με $T = 4.5$ s και τις διατηρεί για ακόμα 120 s (Σχ. 32(γ)).

Από τα παραπάνω πειράματα, συμπεραίνεται ότι η ταλαντούμενη συμπεριφορά μπορεί να καθοριστεί μέσω της επίδρασης ηλεκτρικού πεδίου. Μικρή διαταραχή του ηλεκτρικού πεδίου οδηγεί σε «επιτάχυνση» των ταλαντώσεων, δηλαδή μείωση της περιόδου τους, ενώ μεγάλη ηλεκτρική διαταραχή οδηγεί σε παύση αυτών. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός ότι τα φαινόμενα αυτά είναι αντιστρεπτά. Στην περίπτωση που ο ταλαντωτής έχει «επιταχυνθεί», παύση του ηλεκτρικού πεδίου οδηγεί το σύστημα στην αρχική του, «αργή» κατάσταση. Στην περίπτωση που ο ταλαντωτής έχει «αποκοιμηθεί» η παύση του ηλεκτρικού πεδίου οδηγεί σε «έγερσή» του, δηλαδή στην εμφάνιση ταλαντώσεων.

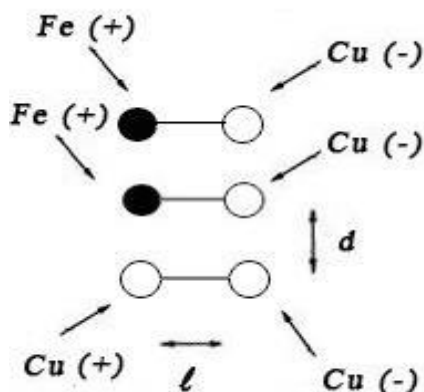






Σχήμα 32. (α) Απόκριση του ζεύγους-διεγέρτη Cu-Cu υπό την επίδραση εξωτερικού δυναμικού E_0 , (β) Απόκριση του ζεύγους Fe-Cu υπό την επίδραση εξωτερικού δυναμικού E_1 και (γ) Επίδραση ηλεκτρικής διέγερσης στον ηλεκτροχημικό ταλαντωτή με δυναμικό $E_1 = +0.22$ V και δυναμικό διεγέρτη Cu-Cu, $E_0 = +0.25$ V

Η επίδραση εξωτερικής ηλεκτρικής διαταραχής μελετήθηκε και σε ένα ηλεκτροχημικό δίκτυο αποτελούμενο από δύο ζεύγη ταλαντωτών Fe-Cu, συζευγμένα με τέτοιο τρόπο ώστε να συγχρονίζονται εντός φάσης, και έναν εξωτερικό διεγέρτη Cu-Cu (Σχ. 33).

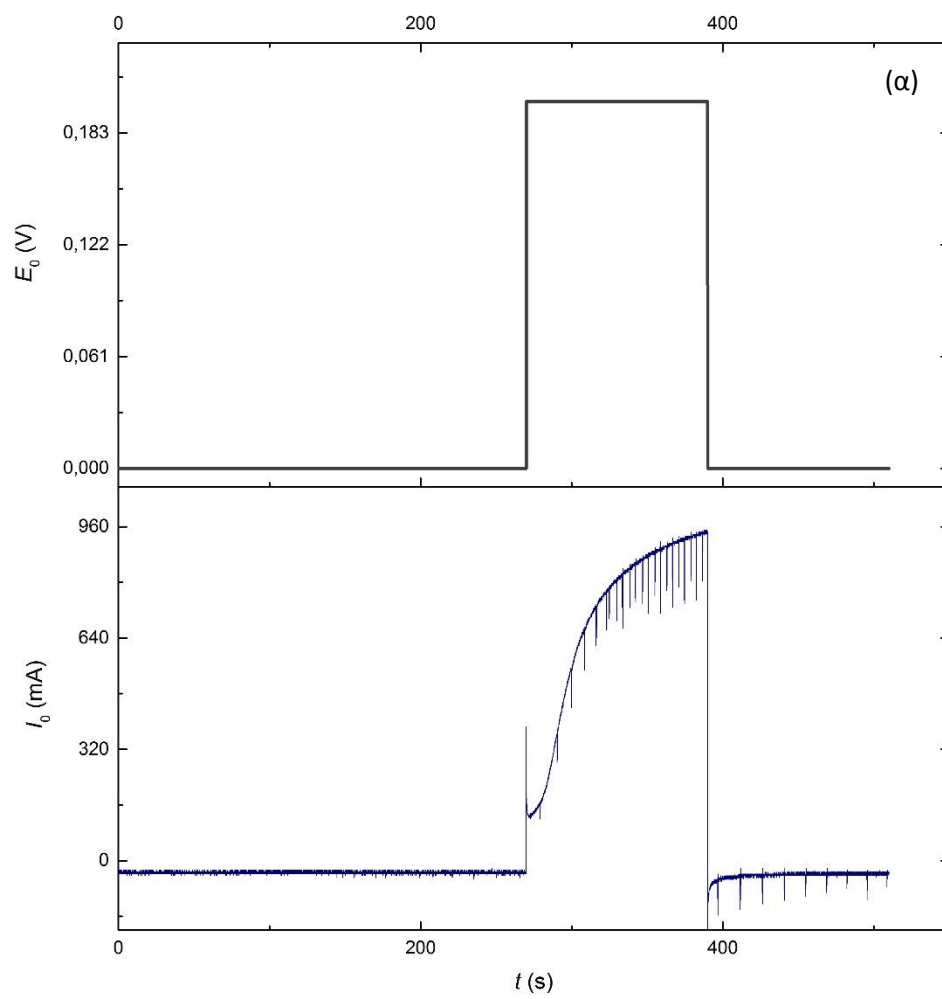


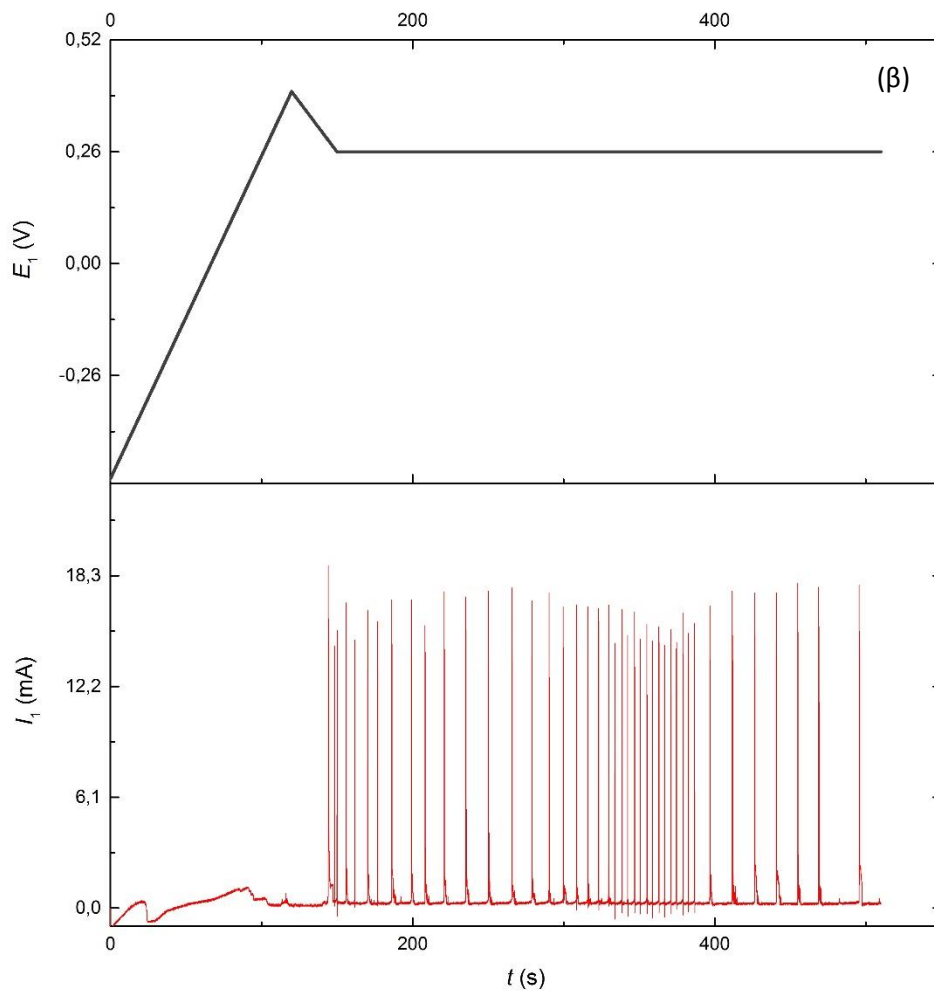
Σχήμα 33. Διάταξη δύο ταλαντωτών (Fe-Cu) και ενός διεγέρτη (Cu-Cu)

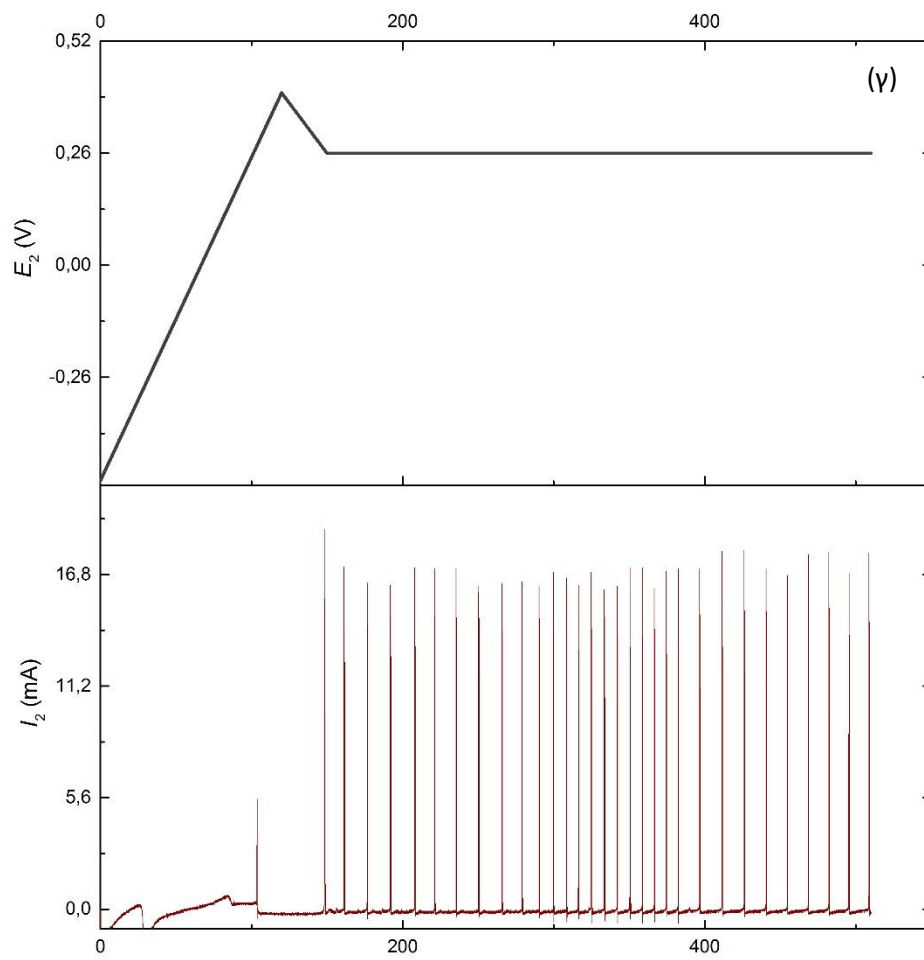
Στην παραπάνω διάταξη τα ηλεκτρόδια Fe-Cu και Cu-Cu απέχουν μεταξύ τους απόσταση (l) ίση με 1 cm, ενώ τα ηλεκτρόδια γειτονικών ζευγών ηλεκτροδίων απέχουν απόσταση (d) ίση με 0.5 cm. Αποτελέσματα με ιδιαίτερο ενδιαφέρον αποδείχθηκαν εκείνα κατά τα οποία στο ζεύγος Cu-Cu εφαρμόστηκαν τιμές δυναμικών $E_0 = +0.2$ V και $+0.3$ V.

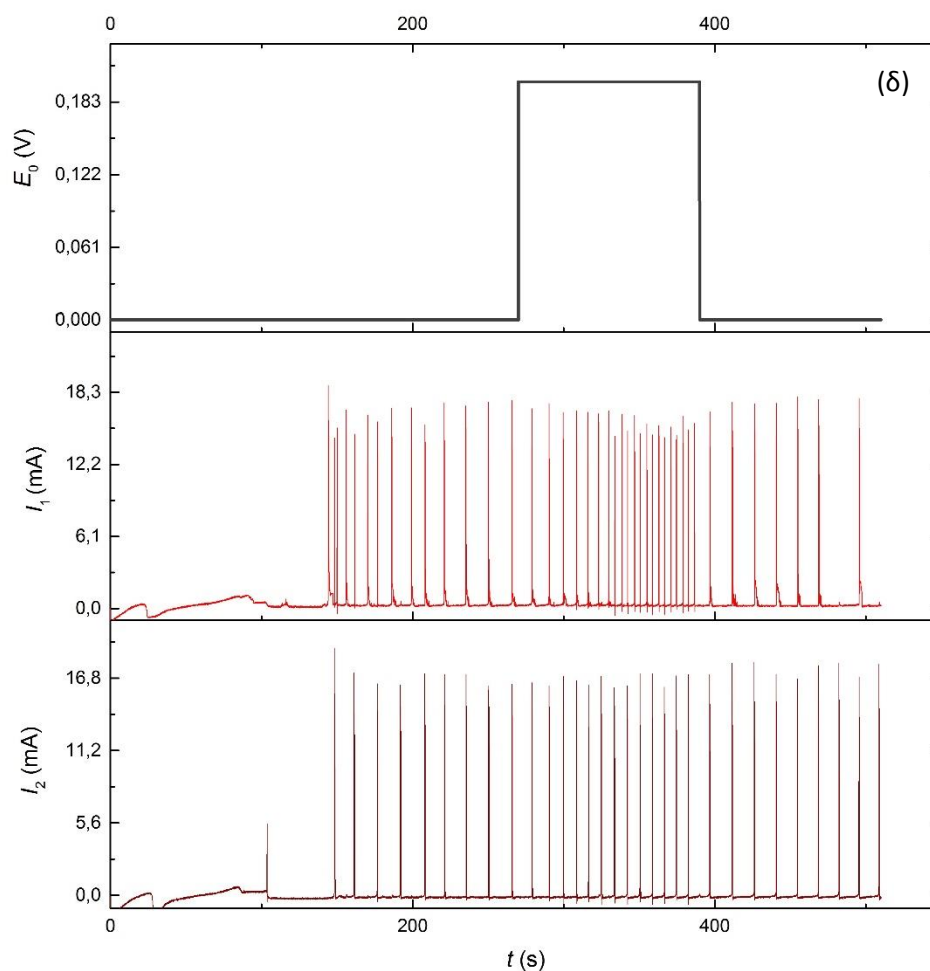
Στην πρώτη περίπτωση (Σχ. 34), παρατηρήθηκε έντονη μείωση της περιόδου των ταλαντώσεων του συστήματος. Στο Σχ. 34(a) παρουσιάζεται η απόκριση του ζεύγους-διεγέρτη υπό την επίδραση εξωτερικού δυναμικού E_0 , στα Σχ. 34(β) και 34(γ) οι αντίστοιχες αποκρίσεις των ζευγών Fe-Cu κατά τη διάρκεια του πειράματος, υπό την επίδραση εξωτερικών δυναμικών E_1 και E_2 , αντίστοιχα, ενώ στο Σχ. 34(δ) παρουσιάζεται η απόκριση των συζευγμένων ταλαντωτών Fe-Cu συγκριτικά με την τιμή δυναμικού του διεγέρτη Cu-Cu (E_0).

Αρχικά και για διάρκεια 120 s, στον εξωτερικό διεγέρτη Cu-Cu εφαρμόζεται δυναμικό $E_0 = 0$ V, και στους υπό μελέτη ταλαντωτές Fe-Cu εφαρμόζονται δυναμικά $E_1 = E_2 = +0.22$ V. Τότε οι ταλαντωτές Fe-Cu εμφανίζουν ταλαντώσεις περιόδων $T_1 = T_2 = 15$ s. Μετά τα πρώτα 120 s το δυναμικό E_0 του ζεύγους Cu-Cu ρυθμίζεται στα $+0.2$ V. Ταυτόχρονα, και ενώ οι τιμές E_1 και E_2 των ζευγών Fe-Cu παραμένουν σταθερές στα $+0.22$ V, παρατηρείται μείωση των περιόδων τους T_1 και T_2 , οι οποίες παίρνουν πλέον τιμές ίσες με $T_1 = 4$ s και $T_2 = 8.5$ s. Μετά από άλλα 120 s στις παραπάνω συνθήκες το σύστημα επανέρχεται στις τιμές $E_0 = E_1 = E_2 = +0.22$ V και τα ζεύγη Fe-Cu επανέρχονται σε ταλαντώσεις περιόδων ίσων με τις αρχικές ($T_1 = T_2 = 15$ s και τις διατηρεί για ακόμα 120 s. Στο Σχ. 31 (δ) δίνονται συνολικά οι αποκρίσεις των δύο συζευγμένων ταλαντωτών Fe-Cu σε σχέση με την τιμή δυναμικού E_0 του εξωτερικού διεγέρτη Cu-Cu.





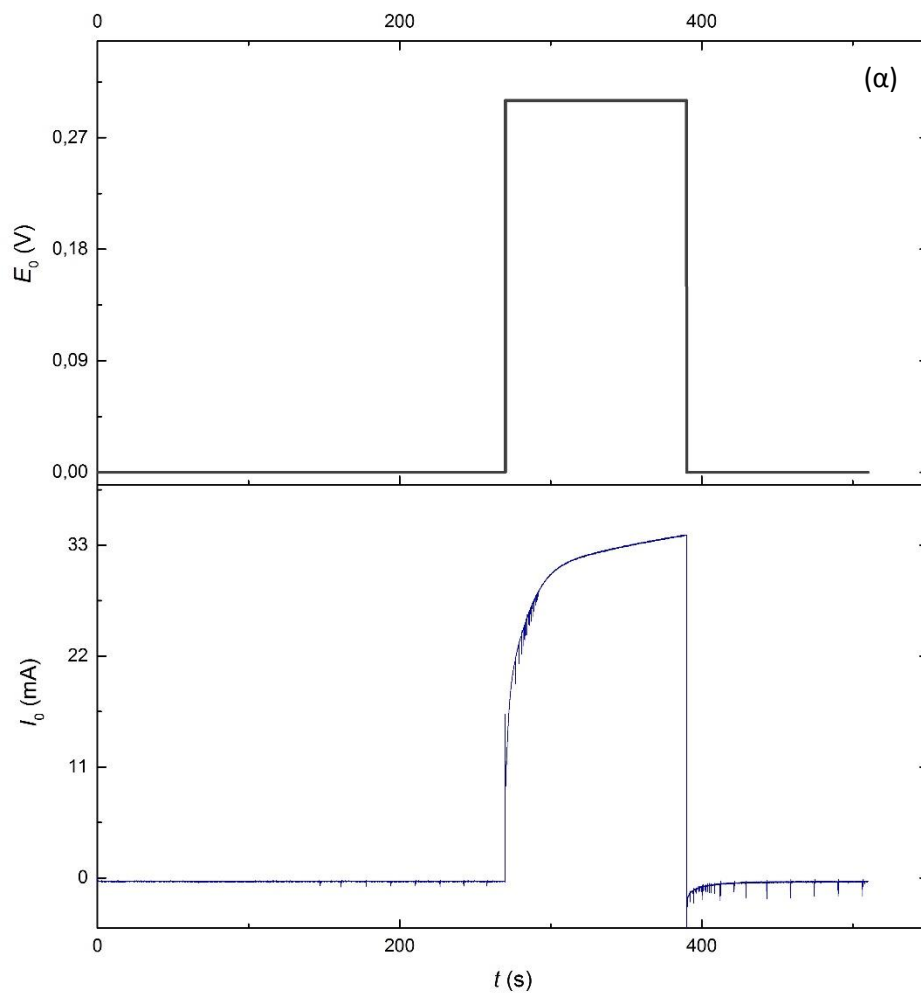


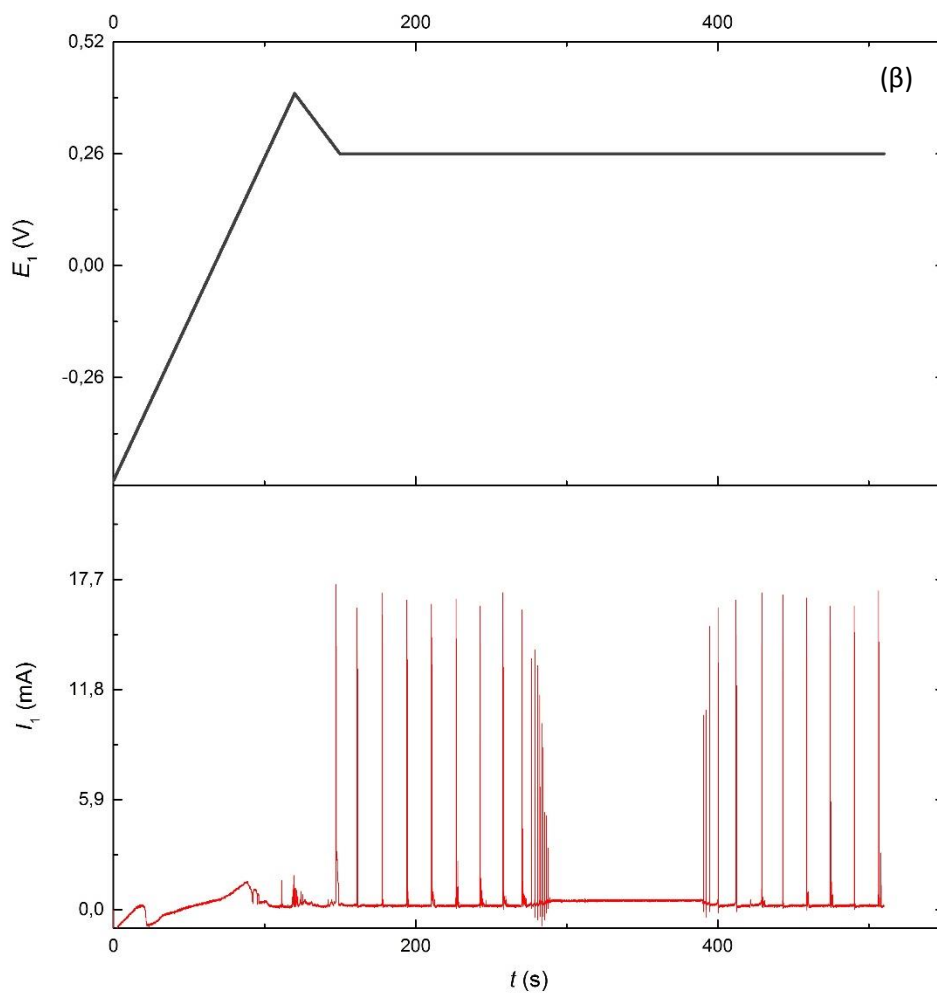


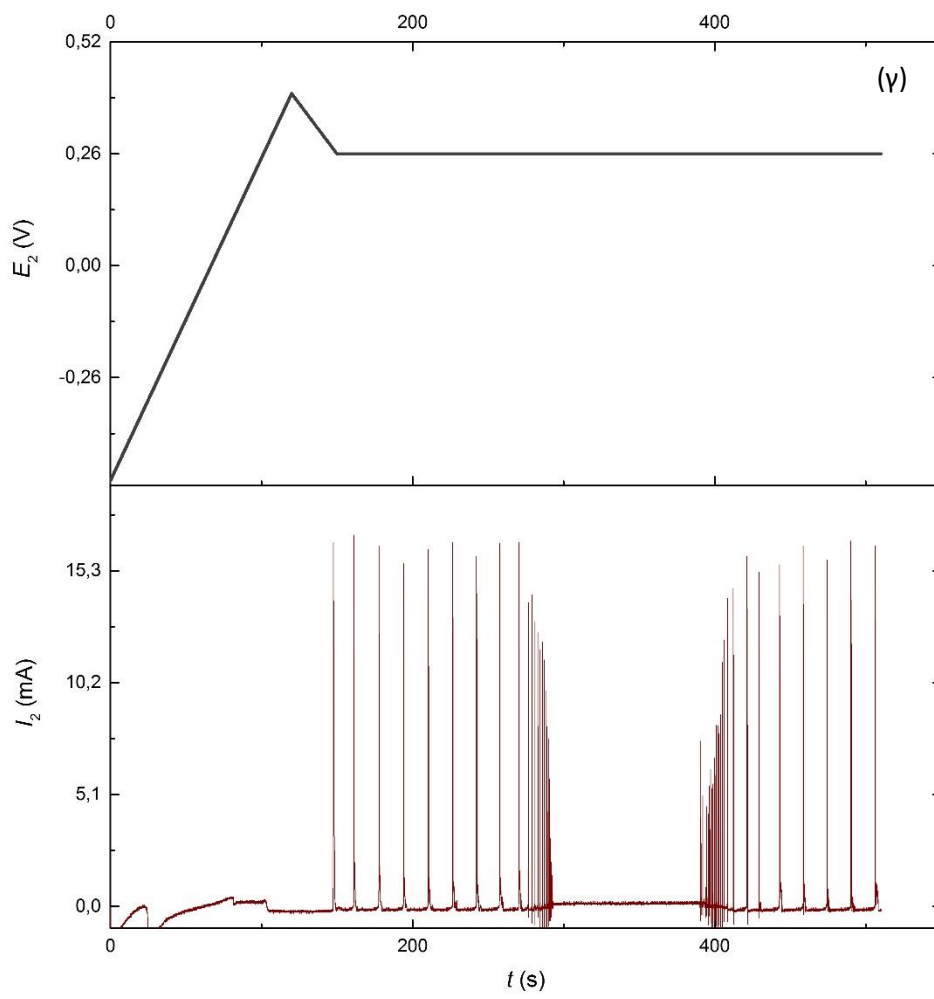
Σχήμα 34. (α) Απόκριση του ζεύγους-διεγέρτη Cu-Cu υπό την επίδραση εξωτερικού δυναμικού E_0 , (β) Απόκριση ζεύγους Fe-Cu υπό την επίδραση εξωτερικού δυναμικού E_1 και (γ) Απόκριση ζεύγους Fe-Cu υπό την επίδραση εξωτερικού δυναμικού E_2 , (δ) Επίδραση ηλεκτρικής διέγερσης στους ηλεκτροχημικούς ταλαντωτές με δυναμικά $E_1 = E_2 = +0.22$ V και δυναμικό διεγέρτη Cu-Cu, $E_0 = +0.2$ V

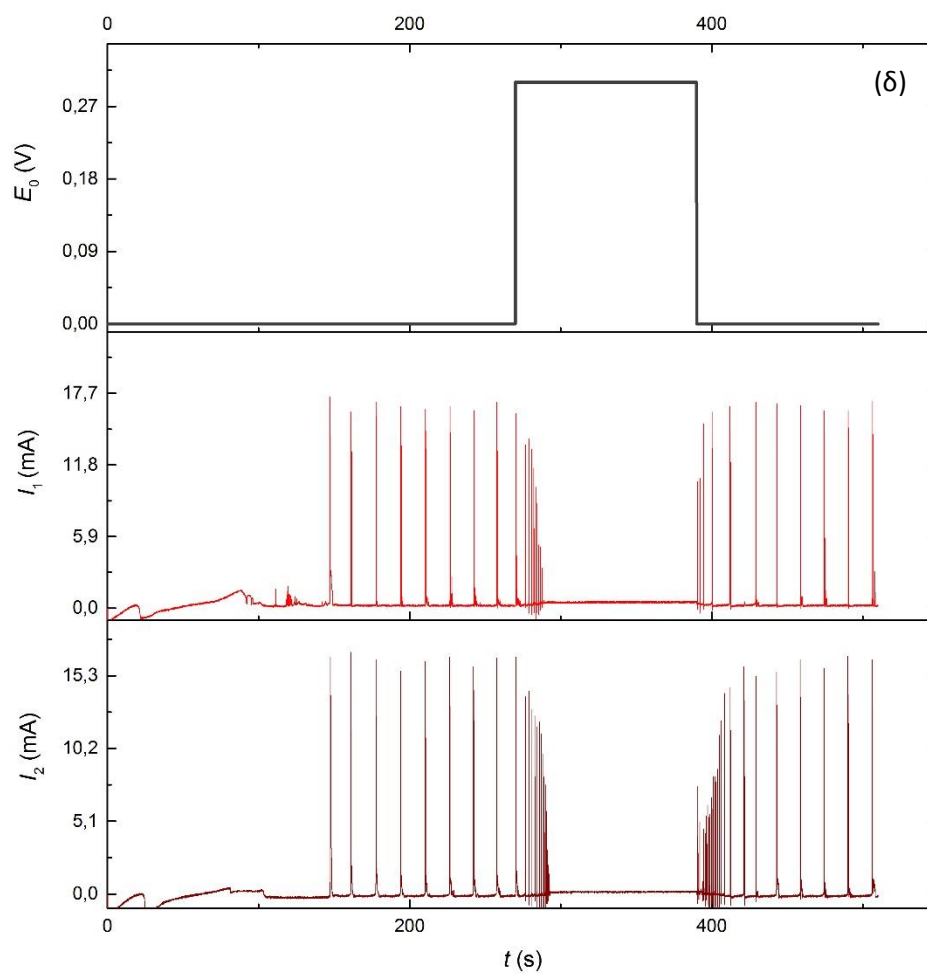
Στη δεύτερη περίπτωση (Σχ. 35), παρατηρήθηκε παύση των ταλαντώσεων του συστήματος. Στο Σχ. 32(α) παρουσιάζεται η απόκριση του ζεύγους-διεγέρτη υπό την επίδραση εξωτερικού δυναμικού E_0 , στα Σχ. 35(β) και 35(γ) οι αντίστοιχες αποκρίσεις των ζευγών Fe-Cu κατά τη διάρκεια του πειράματος, υπό την επίδραση εξωτερικών δυναμικών E_1 και E_2 , αντίστοιχα, ενώ στο Σχ. 35(δ) παρουσιάζεται η απόκριση των συζευγμένων ταλαντωτών Fe-Cu συγκριτικά με την τιμή δυναμικού του διεγέρτη Cu-Cu (E_0).

Αρχικά και για διάρκεια 120 s, στον εξωτερικό διεγέρτη Cu-Cu εφαρμόζεται δυναμικό $E_0 = 0$ V, και στους υπό μελέτη ταλαντωτές Fe-Cu εφαρμόζονται δυναμικά $E_1 = E_2 = +0.22$ V. Τότε οι ταλαντωτές Fe-Cu εμφανίζουν ταλαντώσεις περιόδων $T_1 = T_2 = 15$ s. Μετά τα πρώτα 120 s το δυναμικό E_0 του ζεύγους Cu-Cu ρυθμίζεται στα +0.3 V. Ταυτόχρονα, και ενώ οι τιμές E_1 και E_2 των ζευγών Fe-Cu παραμένουν σταθερές στα +0.22 V, παρατηρείται παύση των ταλαντώσεων. Μετά από άλλα 120 s στις παραπάνω συνθήκες το σύστημα επανέρχεται στις τιμές $E_0 = E_1 = E_2 +0.22$ V και τα ζεύγη Fe-Cu επανέρχονται σε ταλαντώσεις περιόδων ίσων με τις αρχικές ($T_1 = T_2 = 15$ s) και τις διατηρεί για ακόμα 120 s. Στο Σχ. 32(δ) δίνονται συνολικά οι αποκρίσεις των δύο συζευγμένων ταλαντωτών Fe-Cu σε σχέση με την τιμή δυναμικού E_0 του εξωτερικού διεγέρτη Cu-Cu.









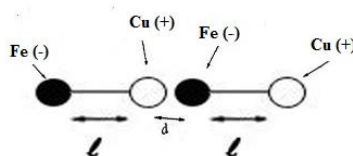
Σχήμα 35. (α) Απόκριση του ζεύγους-διεγέρτη Cu-Cu υπό την επίδραση εξωτερικού δυναμικού E_0 , (β) Απόκριση ζεύγους Fe-Cu υπό την επίδραση εξωτερικού δυναμικού E_1 και (γ) Απόκριση ζεύγους Fe-Cu υπό την επίδραση εξωτερικού δυναμικού E_2 , (δ) Επίδραση ηλεκτρικής διέγερσης στους ηλεκτροχημικούς ταλαντωτές με δυναμικά $E_1 = E_2 = +0.22$ V και δυναμικό διεγέρτη Cu-Cu, $E_0 = +0.3$ V

Από τα παραπάνω πειράματα, συμπεραίνεται ότι η ταλαντούμενη συμπεριφορά ενός δικτύου ηλεκτροχημικών ταλαντωτών μπορεί να καθοριστεί μέσω της επίδρασης ηλεκτρικού πεδίου. Απουσία εξωτερικής διαταραχής οι δύο ηλεκτροχημικοί ταλαντωτές συγχρονίζονται εντός φάσης και ταλαντώνονται με την ίδια περίοδο και το ίδιο πλάτος. Η εξωτερική διέγερση επιδρά κυρίως στον έναν από τους δύο ταλαντωτές (σε αυτόν που βρίσκεται πλησιέστερα στο ζεύγος Cu-Cu). Μικρή διαταραχή του ηλεκτρικού πεδίου οδηγεί σε «επιτάχυνση» του ταλαντωτή αυτού, ο οποίος με τη σειρά του αλληλεπιδρά με τον γειτονικό έτσι ώστε οι φάσεις τους να κλειδώσουν στην κατάσταση 1:1. Ως εκ τούτου, το δίκτυο «επιταχύνεται», δηλαδή η περίοδος μικραίνει. Παύση της ηλεκτρικής διαταραχής έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της περιόδου του ενός ταλαντωτή, ο οποίος, επειδή είναι συζευγμένος με τον γειτονικό του, τον αναγκάζει να μεταβάλει την περίοδό του, έτσι ώστε η φάση να κλειδώσουν στην κατάσταση 1:1. Με τον τρόπο αυτό το δίκτυο επανέρχεται στην αρχική του κατάσταση. Αντίστοιχη αλληλουχία γεγονότων συμβαίνει όταν η ηλεκτρική διαταραχή είναι ισχυρή και η οποία αναγκάζει τους ταλαντωτές να «αποκοιμηθούν». Παύση της ηλεκτρικής διαταραχής οδηγεί στην «έγερση» των ταλαντώσεων, δηλαδή στην εμφάνιση ταλαντούμενης συμπεριφοράς και συγχρονισμού 1:1.

4.3 Μελέτη του συγχρονισμού εκτός φάσης 1:1 σε δίκτυα αυτόνομων ταλαντωτών

Όπως αναφέρθηκε στην Ενότητα 4.2, η μελέτη του συγχρονισμού δύο αυτόνομων ταλαντωτών Fe-Cu εκτός φάσης και σε σχέση 1:1 αποδείχτηκε ένα περίπλοκο εγχείρημα, λόγω της ευαισθησίας του συστήματος, και γι' αυτό τα αποτελέσματά του παρουσιάζονται εδώ αυτόνομα και αναλυτικά.

Οι παράλληλες γεωμετρίες που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα της Ενότητας 4.2, δεν απέδωσαν αξιόπιστα αποτελέσματα για την περίπτωση του συγχρονισμού εκτός φάσης σε σχέση 1:1. Για το λόγο αυτό δοκιμάστηκε και οδήγησε σε ικανοποιητικά αποτελέσματα η διάταξη του Σχ. 36.

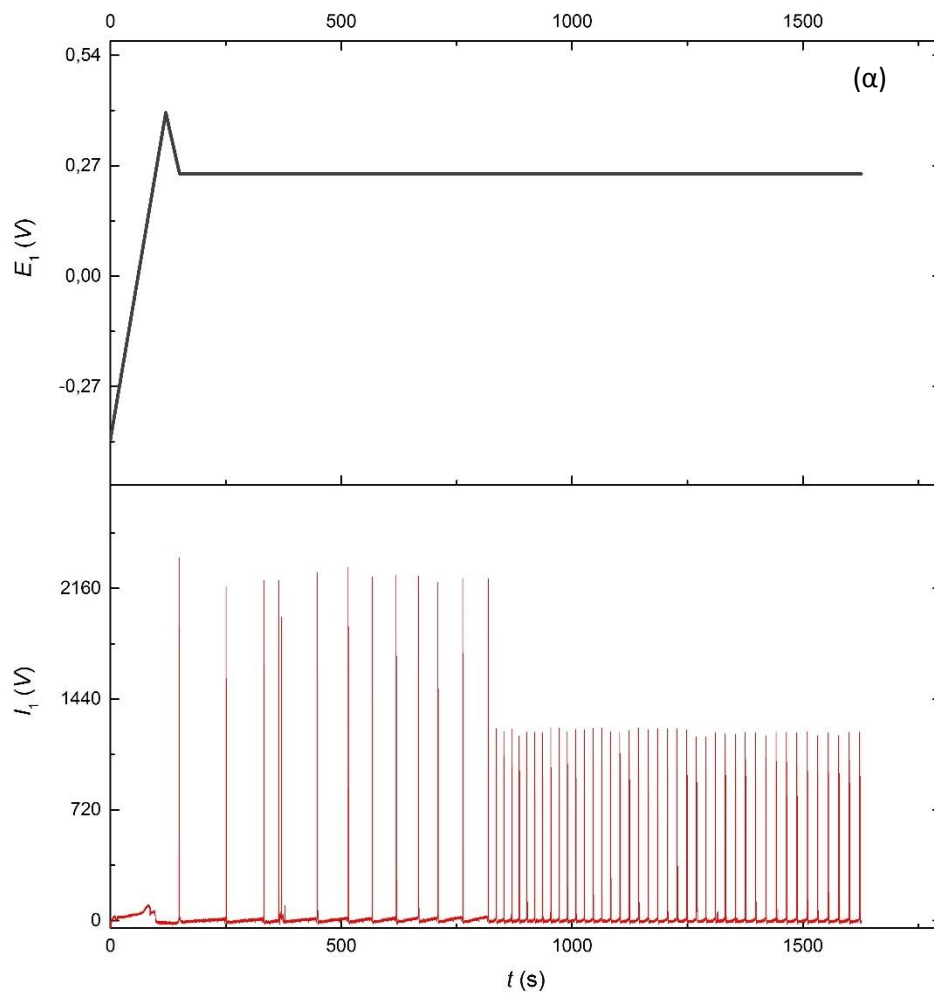


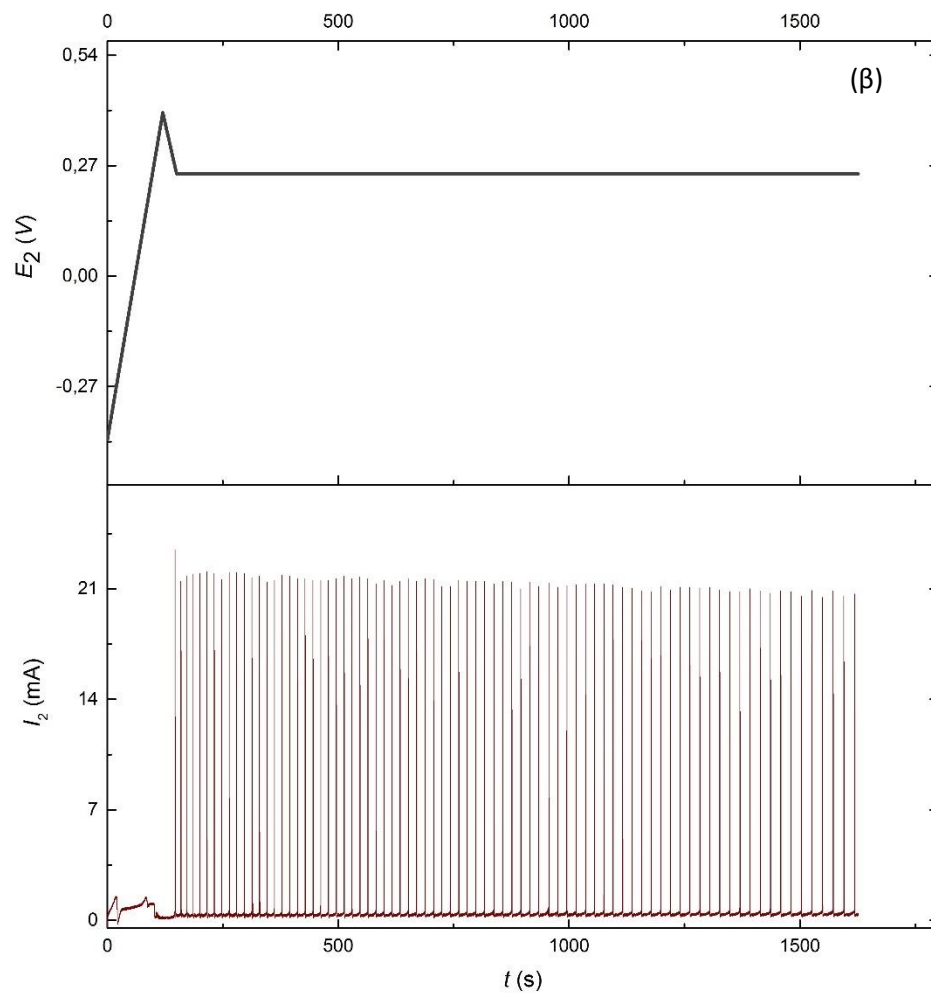
Σχήμα 36. Δίκτυο ζευγών ηλεκτροδίων Fe-Cu

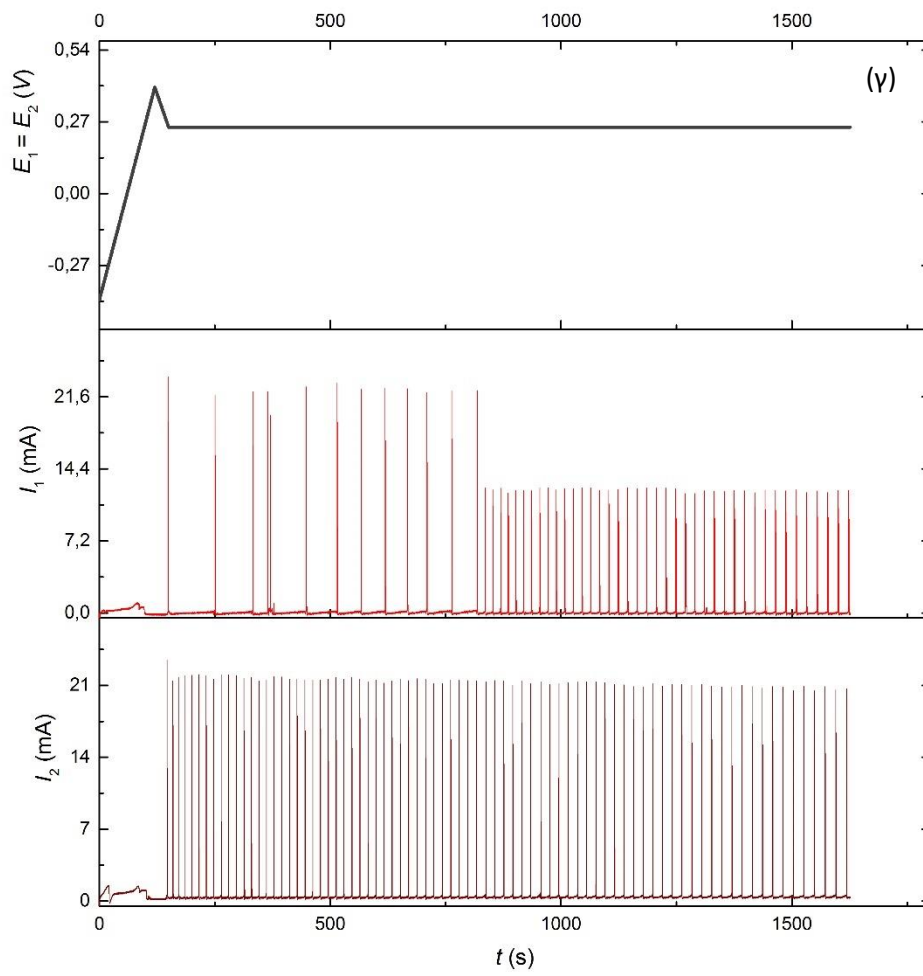
Στην παραπάνω διάταξη, τα ηλεκτρόδια Fe-Cu απέχουν μεταξύ τους απόσταση (l) ίση με 3.5 cm, ενώ τα ηλεκτρόδια γειτονικών ζευγών ηλεκτροδίων απέχουν απόσταση (d) ίση με 0.5 cm. Η σύζευξη πραγματοποιείται ανάμεσα στην άνοδο

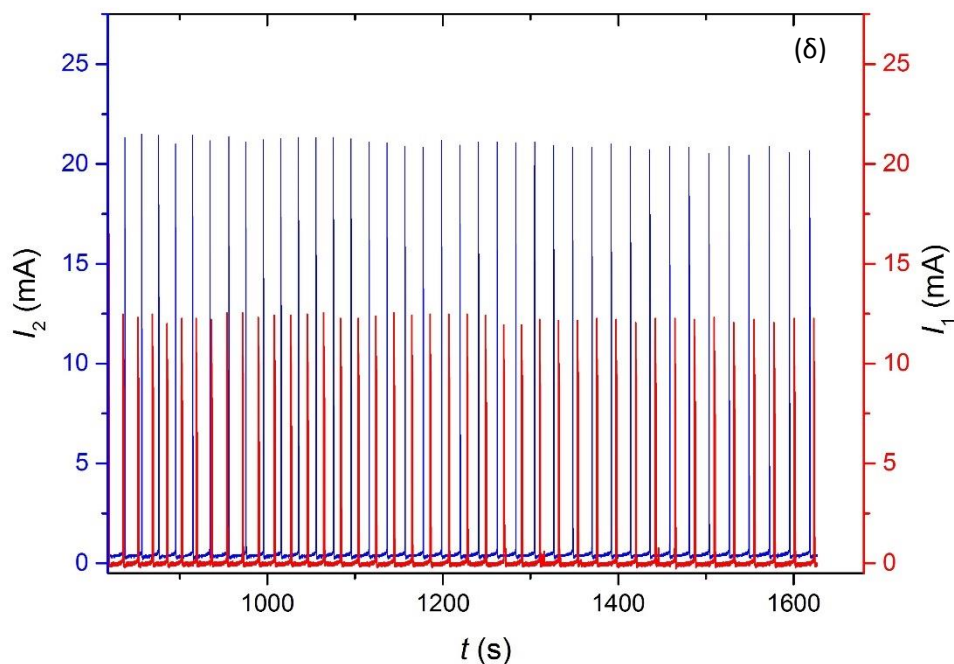
Fe του πρώτου και την κάθοδο Cu του δεύτερου ταλαντωτή. Πρέπει να σημειωθεί ότι μεταξύ της πηγής και κάθε ηλεκτροδίου σιδήρου παρεμβάλλονταν αντιστάσεις, με τη βοήθεια των οποίων έγινε δυνατή η παρατήρηση του φαινομένου, που παρουσιάζεται παρακάτω.

Η ενδιαφέρουσα αυτή απόκριση του δικτύου φαίνεται στο Σχ. 37. Συγκεκριμένα στα Σχ. 37(α) και 37(β), παρουσιάζεται η απόκριση του κάθε αυτόνομου ηλεκτροχημικού ταλαντωτή ξεχωριστά υπό την επίδραση δυναμικών $E_1 = E_2 = +0.25$ V, αντίστοιχα. Στον έναν από τους δύο ταλαντωτές παρεμβάλλονταν αντίσταση $R = 25$ Ω. Από τα δύο αυτά διαγράμματα είναι εμφανής η τάση του τελευταίου - και συγκεκριμένα αυτού του οποίου ο Fe συμμετέχει στη σύζευξη - να ακολουθήσει τη συμπεριφορά του έταιρου ταλαντωτή, μεταβάλλοντας συνεχώς τη δική του περίοδο. Αυτή η τάση τον οδηγεί, μετά από χρονικό διάστημα 836 s, να αποκτήσει περίοδο $T_1 = 20$ s, η οποία και του επιτρέπει να συγχρονίζεται με τον δεύτερο ταλαντωτή εκτός φάσης και σε σχέση 1:1. Ο ταλαντωτής που συμμετέχει στη σύζευξη μέσω του Cu παρουσιάζει συνεχώς περίοδο $T_2 = 21.5$ s. Έτσι, λοιπόν, προσδιορίζεται μια υστέρηση στις περιόδους ίση με 1.5 s, η οποία επιτρέπει τον συγχρονισμό εκτός φάσης σε σχέση 1:1. Στο Σχ. 37(γ) παρουσιάζονται συγκριτικά οι αποκρίσεις των ζευγών Fe-Cu κατά τη διάρκεια του πειράματος, υπό την επίδραση εξωτερικών δυναμικών E_1 και E_2 , ενώ στο Σχ. 37(δ) παρουσιάζεται η μεγέθυνση του προηγούμενου διαγράμματος μετά από 836 s και για τη διάρκεια παρατήρησης του φαινομένου. Από τα πειράματα αυτά, γίνεται φανερό ότι ο συγχρονισμός 1:1 εκτός φάσης είναι, εν γένει, δυνατός παρουσία εξωτερικών αντιστάσεων, όμως το πλάτος των ταλαντωτών καθίσταται ανόμοιο.









Σχήμα 37. (α) Απόκριση ζεύγους Fe-Cu υπό την επίδραση εξωτερικού δυναμικού E_1 , (β) Απόκριση ζεύγους Fe-Cu υπό την επίδραση εξωτερικού δυναμικού E_2 , (γ) Συγκριτική παρουσίαση της απόκρισης των ταλαντωτών υπό την επίδραση των δυναμικών E_1 και E_2 και (δ) Συγχρονισμός 1:1 εκτός φάσης για ένα δίκτυο δύο ηλεκτροχημικών ταλαντωτών υπό δυναμικό $E_1 = E_2 = +0.25$ V και αντίσταση στο έναν από τους δύο ταλαντωτές ίση με $R = 25 \Omega$

Χωρίς την επίδραση εξωτερικής αντίστασης η παρατήρηση του υπό μελέτη φαινομένου δεν ήταν δυνατή, ενώ αποτελέσματα τα οποία εμφάνιζαν αντίστοιχη συμπεριφορά δεν ήταν συστηματικά.

4.4 Μελέτη της κατανομής του δυναμικού

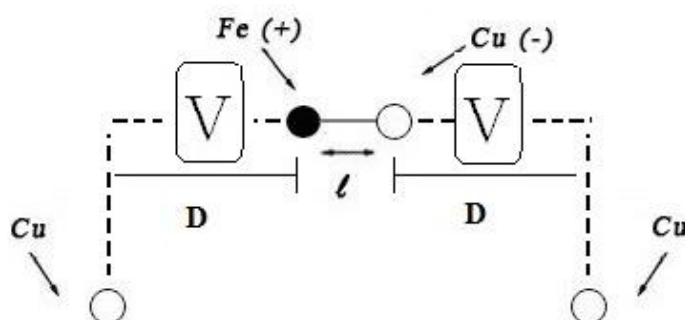
Αν και η επαναληψιμότητα όλων των παραπάνω αποτελεσμάτων, μεμονωμένα, ελέγχθηκε και επιβεβαιώθηκε επανειλημμένα, αποτελούσε συνεχή προβληματισμό η αδυναμία να προβλεφθεί κάθε φορά η ακριβής απόκριση του συστήματος, ακόμα και ανάμεσα σε ακριβώς ίδια δίκτυα (ίδιο διάλυμα $H_2SO_4/CuSO_4$, ίδια ηλεκτρόδια, ίδιες αποστάσεις, ίδια γεωμετρία). Αυτή η αδυναμία γινόταν ακόμα πιο έντονη όσο αυξανόταν η πολυπλοκότητα του δικτύου των ταλαντωτών. Για το λόγο αυτό, θεωρήθηκε απαραίτητη η μελέτη της κατανομής του επιβαλλόμενου δυναμικού στον όγκο του διαλύματος $H_2SO_4/CuSO_4$, προκειμένου να δοθεί η κατάλληλη εξήγηση.

Τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν γι' αυτό τον σκοπό περιελάμβαναν γνωστές ως προς τις αποκρίσεις τους γεωμετρίες και δύο βολτόμετρα. Το ένα

βολτόμετρο ήταν συνδεδεμένο μεταξύ του ηλεκτροδίου σιδήρου και ενός ηλεκτροδίου χαλκού, που βρίσκονταν σε μεγάλη απόσταση απ' αυτό και το άλλο βολτόμετρο μεταξύ του ηλεκτροδίου χαλκού και ενός άλλου ηλεκτροδίου χαλκού, που βρίσκονταν σε μεγάλη απόσταση απ' αυτό. Τα δύο επιπλέον ηλεκτρόδια χαλκού, δηλαδή, λειτουργούσαν ως ηλεκτρόδια αναφοράς.

Συγκεκριμένα, μελετήθηκαν τρεις διαφορετικές γεωμετρίες που παρουσίαζαν ενδιαφέρον ως προς τις αποκρίσεις τους. Η απόκριση της πρώτης εξ αυτών (Σχ. 38) μελετήθηκε σε διαλύματα δύο διαφορετικών συγκεντρώσεων (0.5 M και 1 M), καθώς και σε δύο διαφορετικά κανάλια της πηγής δυναμικού, προκειμένου να αποκλειστούν παρεμβολές που έχουν να κάνουν με τους δύο αυτούς παράγοντες. Μετά τον αποκλεισμό της πιθανότητας να οφείλονται οι διαφορετικές αποκρίσεις στην τιμή της συγκέντρωσης του διαλύματος $H_2SO_4/CuSO_4$ ή/και σε τεχνικές παρεμβολές λόγω του εργαστηριακού εξοπλισμού, οι δύο επόμενες γεωμετρίες (Σχ. 42 και 44) μελετήθηκαν στο διάλυμα συγκέντρωσης 1 M, λόγω καλύτερης ευκρίνειας των αποτελεσμάτων.

Πιο συγκεκριμένα, στη διάταξη του Σχ. 38, τα ηλεκτρόδια του ηλεκτροχημικού ταλαντωτή απέχουν μεταξύ τους απόσταση (l) ίση με 3.5 cm, ενώ καθένα από αυτά απέχει από ηλεκτρόδιο αναφοράς Cu, μέσω του οποίου μετράει το εκάστοτε βολτόμετρο, απόσταση (D) ίση με 5 cm.



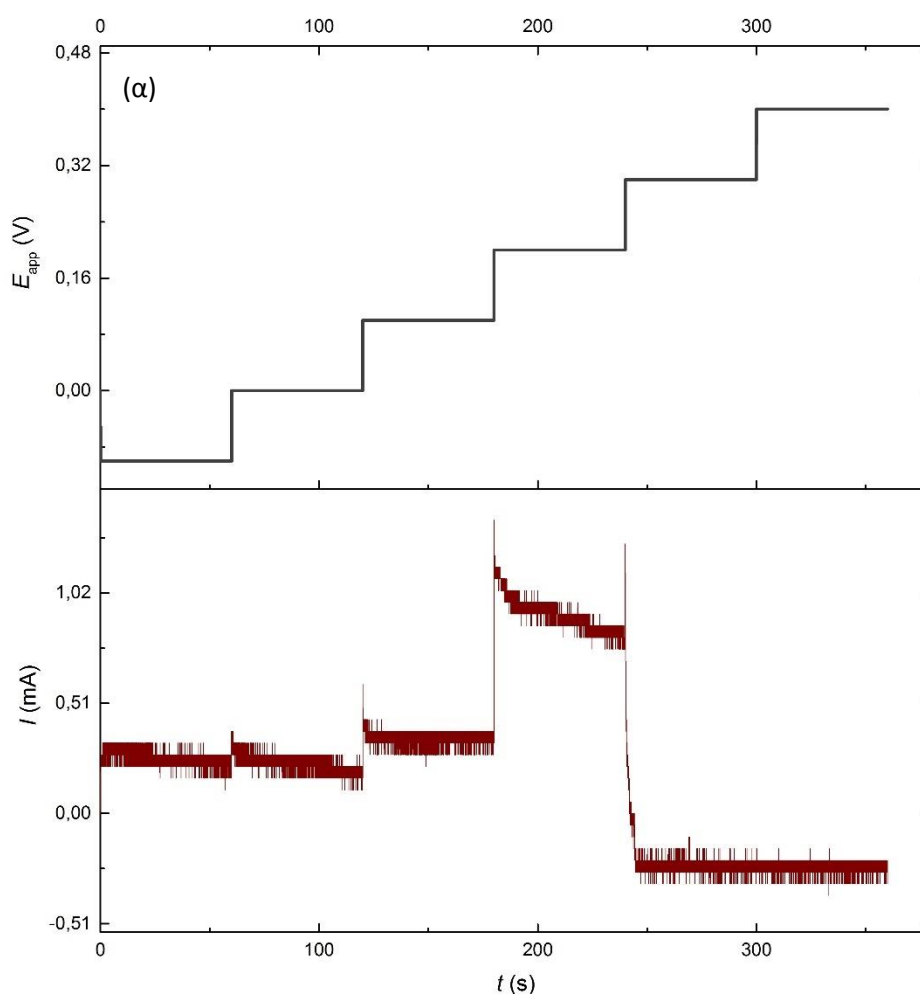
Σχήμα 38. Διάταξη εξωτερικών βολτόμετρων συνδεδεμένων σε σειρά με ηλεκτροχημικό ταλαντωτή Fe-Cu

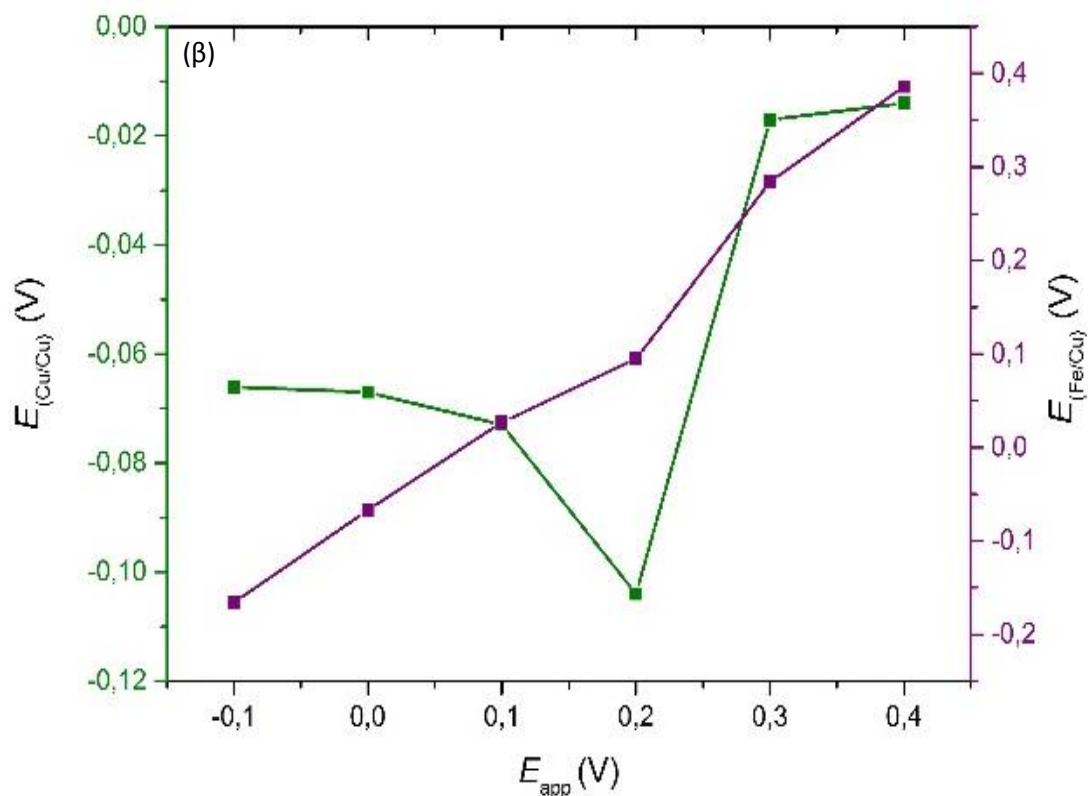
Το πείραμα περιελάμβανε τη σάρωση του επιβαλλόμενου στο ζεύγος Fe-Cu δυναμικού (E_{app}) από τα -0.1 V έως τα +0.4 V, με βήμα 0.1 V. Το σύστημα παρέμενε σε κάθε μια από τις τιμές εφαρμοζόμενου δυναμικού για χρονικό διάστημα 60 s. Σε κάθε πείραμα καταγράφονταν το ρεύμα που διαπερνούσε τον ηλεκτροχημικό ταλαντωτή Fe-Cu, μέσω του καταγραφικού συστήματος που είναι συνδεδεμένο με την πηγή, καθώς και οι τιμές δυναμικού των δύο βολτόμετρων.

Σε διάλυμα συγκέντρωσης $c = 0.5$ M, προέκυψαν τα αποτελέσματα του Σχ. 39. Στο Σχ. 39(a) δίνεται το ρεύμα (I) που διαρρέει το σύστημα κατά τη μεταβολή του εφαρμοζόμενου δυναμικού (E_{app}), το οποίο είναι ελάχιστα θετικότερο του

μηδενός έως τα +0.1 V, κατά μέσο όρο ίσο με +1 mA κατά την επίδραση $E_{app} = +0.2$ V και ελάχιστα αρνητικότερο του μηδενός για τα επόμενα 120 s και ως τα +0.4 V. Στο Σχ. 39(β) παρουσιάζονται συγκριτικά οι μεταβολές του δυναμικού που αντιστοιχεί κάθε φορά, σε κάθε ηλεκτρόδιο του ζεύγους Fe-Cu, αναφορικά με το εκάστοτε ηλεκτρόδιο αναφοράς Cu ($E_{Fe/Cu}$ και $E_{Cu/Cu}$, αντίστοιχα) και σε συνάρτηση με το συνολικά εφαρμοζόμενο δυναμικό (E_{app}). Το άθροισμα των επί μέρους δυναμικών ισούται κάθε φορά με το εφαρμοζόμενο, όπως αναμένονταν. Επίσης, παρατηρείται ότι το δυναμικό του ηλεκτροδίου Fe αυξάνεται μονότονα με αύξηση του εφαρμοζόμενου δυναμικού, ενώ, αντίθετα, το δυναμικό του ηλεκτροδίου Cu παρουσιάζει μια δραστική μείωση για τιμές εφαρμοζόμενου δυναμικού για τιμές μεταξύ +0.1 και +0.2 V. Η τάση αυτή αξίζει να σημειωθεί διότι πριν την αποτύπωση αυτού του αποτελέσματος υπήρχε η εντύπωση ότι το ηλεκτρόδιο Cu θα είχε σταθερό δυναμικό, ανεξάρτητο του εφαρμοζόμενου, δηλαδή, θα λειτουργούσε ως ιδανικά μη πολούμενο ηλεκτρόδιο, διατηρώντας το δυναμικό του ίσο με το δυναμικό ισορροπίας.

Επιπρόσθετα, η δραστική μείωση του δυναμικού του ηλεκτροδίου Cu αντιστοιχεί σε τιμές εφαρμοζόμενου δυναμικού, για το οποίο το ρεύμα που ρέει από το σύστημα αποκτά τη μέγιστη θετική τιμή του.

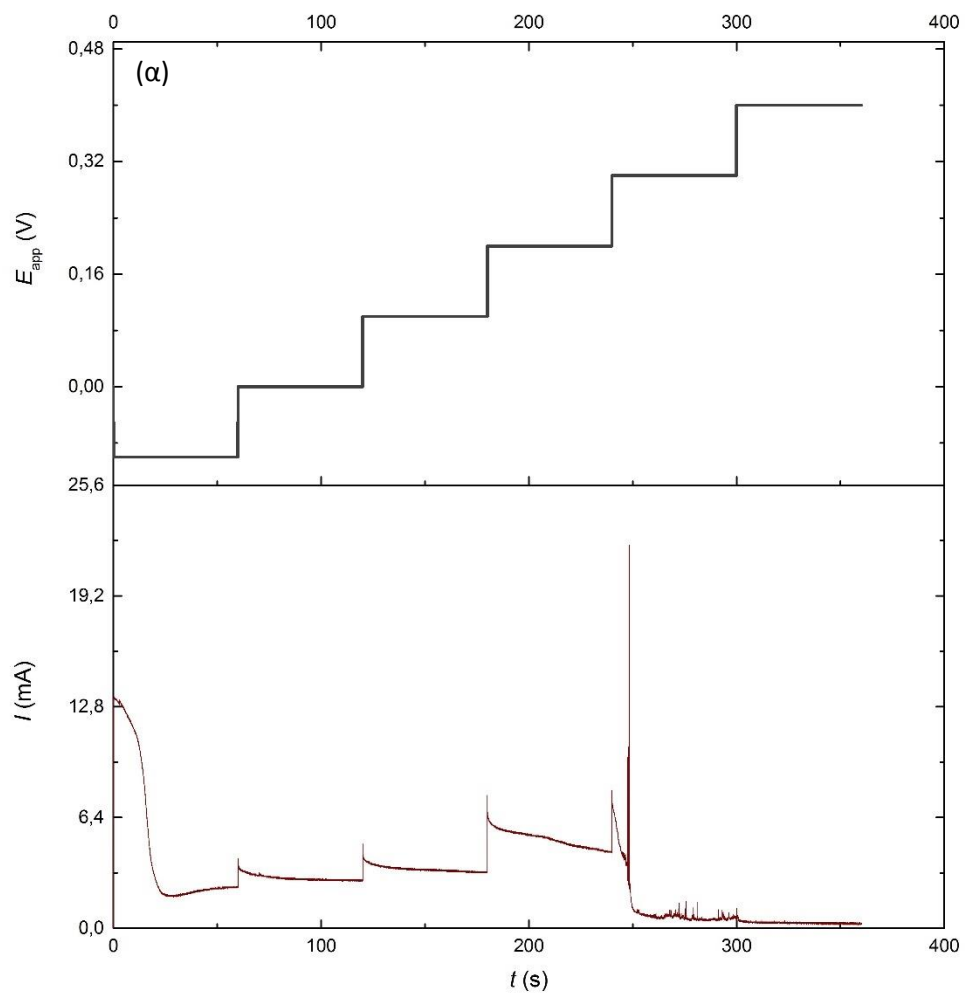


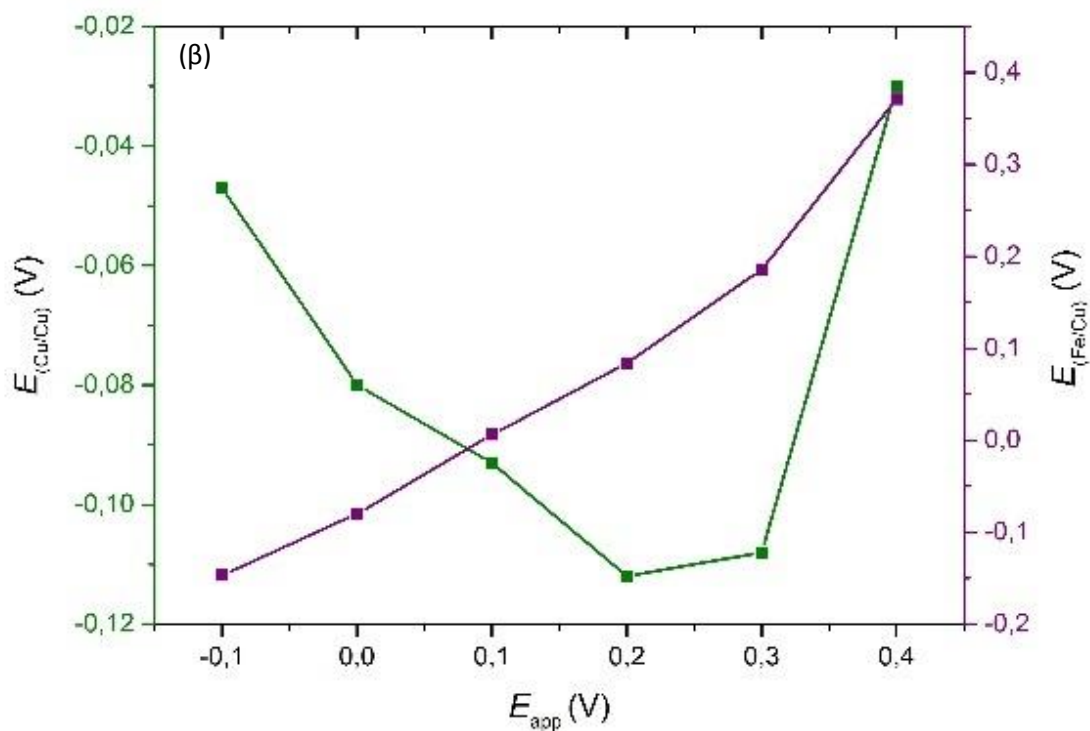


Σχήμα 39. (α) Ρεύμα (I) συναρτήσει των εφαρμοζόμενων δυναμικών (E_{app}) σε διάλυμα $H_2SO_4/CuSO_4$ συγκέντρωσης $c = 0.5$ M και (β) Μεταβολές του δυναμικού σε κάθε ηλεκτρόδιο του ζεύγους Fe-Cu ($E_{Fe/Cu}$ και $E_{Cu/Cu}$,) σε σχέση με το συνολικά εφαρμοζόμενο δυναμικό (E_{app}) στο ίδιο διάλυμα

Στην ίδια διάταξη αλλά σε διάλυμα συγκέντρωσης $c = 1$ M αυτή τη φορά, προέκυψαν, αντίστοιχα, τα αποτελέσματα του Σχ. 40. Στο Σχ. 40(α) δίνεται το ρεύμα (I) που διαρρέει το σύστημα κατά τη σάρωση του εφαρμοζόμενου δυναμικού (E_{app}), το οποίο παίρνει τιμή $I = +2$ mA για $E_{app} = -0.1$, $I = +3$ mA για $E_{app} = (0 - (+0.1))$ V, $I = +5$ mA για $E_{app} = +0.2$ V και ελάχιστα θετικότερο του μηδενός για τα επόμενα 120 s και ως τα +0.4 V. Στο Σχ. 40(β) παρουσιάζονται συγκριτικά οι μεταβολές του δυναμικού που αντιστοιχούσε κάθε φορά, σε κάθε ηλεκτρόδιο του ζεύγους Fe-Cu, αναφορικά με το εκάστοτε ηλεκτρόδιο αναφοράς Cu ($E_{Fe/Cu}$ και $E_{Cu/Cu}$, αντίστοιχα) και σε σχέση με το συνολικά εφαρμοζόμενο δυναμικό (E_{app}).

Και στην περίπτωση αυτή εμφανίζονται μεταβολές όπως αυτές που παρουσιάζονται παραπάνω.

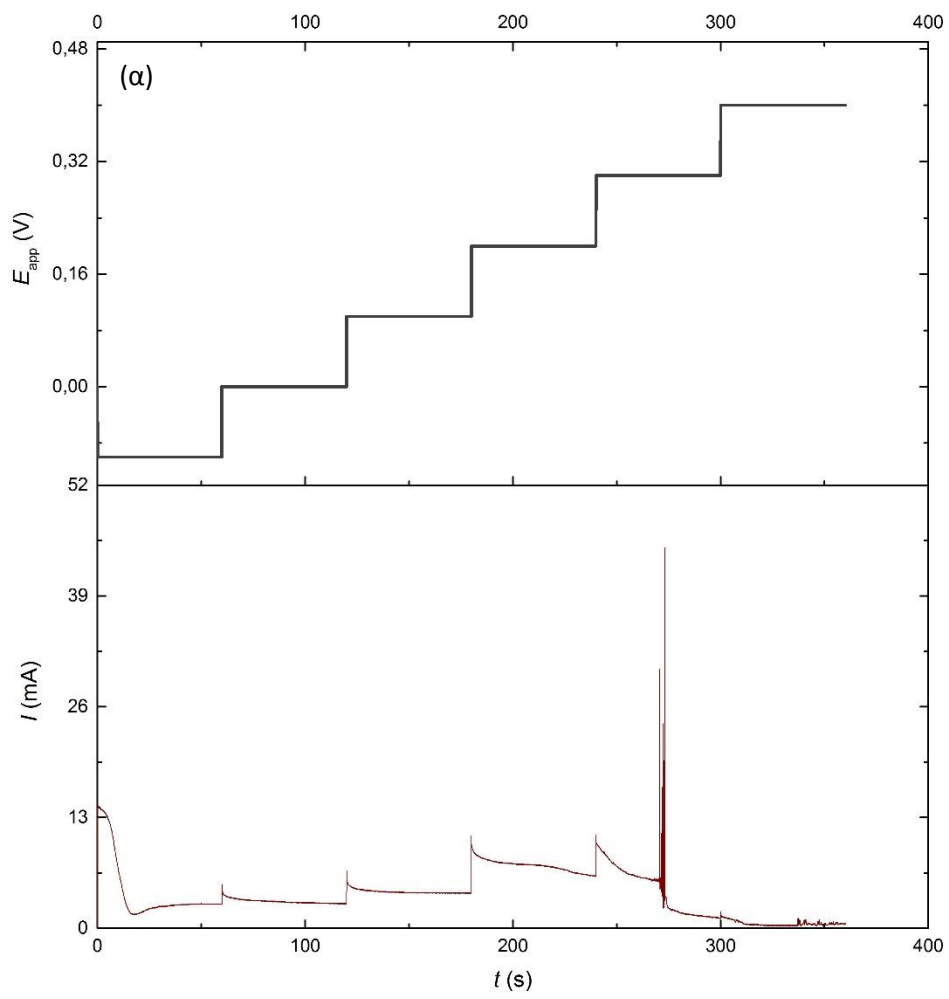


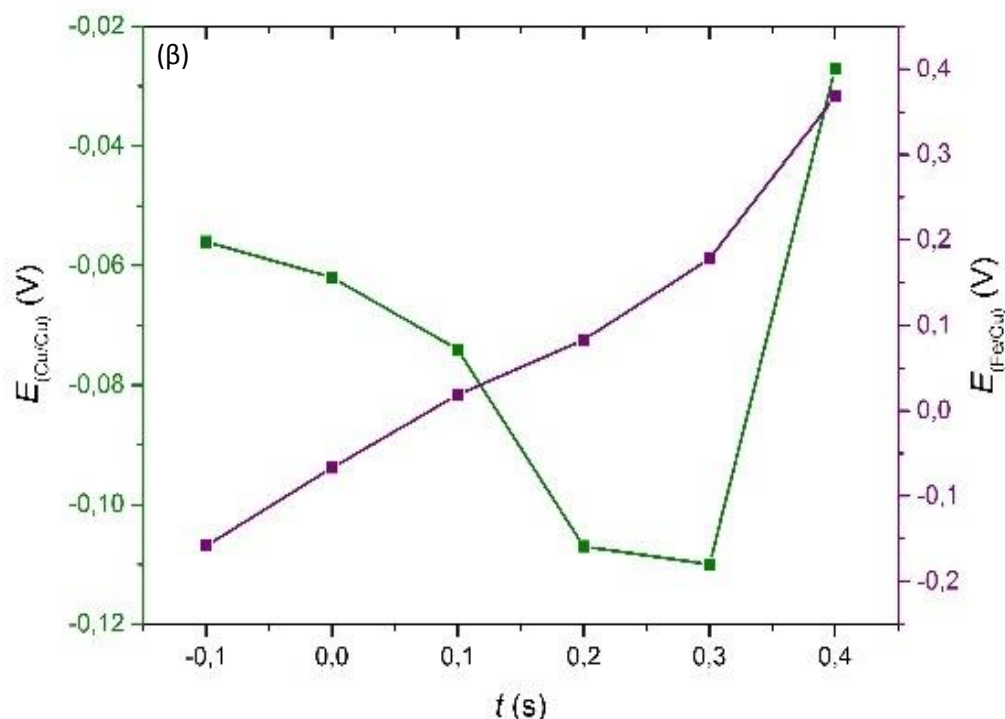


Σχήμα 40. (α) Ρεύμα (I) συναρτήσεως των εφαρμοζόμενων δυναμικών (E_{app}) σε διάλυμα $H_2SO_4/CuSO_4$ συγκέντρωσης $c = 1$ M και (β) Μεταβολές του δυναμικού σε κάθε ηλεκτρόδιο του ζεύγους Fe-Cu ($E_{Fe/Cu}$ και $E_{Cu/Cu}$,) σε σχέση με το συνολικά εφαρμοζόμενο δυναμικό (E_{app}) στο ίδιο διάλυμα

Τέλος, στην ίδια διάταξη, επίσης σε διάλυμα συγκέντρωσης $c = 1$ M, αλλά σε διαφορετικό κανάλι της πηγής αυτή τη φορά, προέκυψαν αντίστοιχα αποτελέσματα (Σχ. 41). Στο Σχ. 41(α) δίνεται το ρεύμα (I) που διαπρρέει το σύστημα κατά τη σάρωση του εφαρμοζόμενου δυναμικού (E_{app}), ενώ στο Σχ. 41(β) παρουσιάζονται συγκριτικά οι μεταβολές του δυναμικού που αντιστοιχούσε κάθε φορά, σε κάθε ηλεκτρόδιο του ζεύγους Fe-Cu, αναφορικά με το εκάστοτε ηλεκτρόδιο αναφοράς Cu ($E_{Fe/Cu}$ και $E_{Cu/Cu}$, αντίστοιχα) και σε σχέση με το συνολικά εφαρμοζόμενο δυναμικό (E_{app}).

Από τις μετρήσεις αυτές αποδεικνύεται ότι όλα τα κανάλια της πηγής είναι ισοδύναμα.



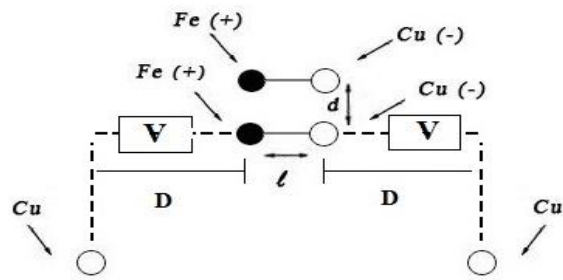


Σχήμα 41. (α) Ρεύμα (I) συναρτήσει των εφαρμοζόμενων δυναμικών (E_{app}) σε διάλυμα $H_2SO_4/CuSO_4$ συγκέντρωσης $c = 1 M$ σε διαφορετικό κανάλι της πηγής και (β) Μεταβολές του δυναμικού σε κάθε ηλεκτρόδιο του ζεύγους Fe-Cu ($E_{Fe/Cu}$ και $E_{Cu/Cu}$) σε σχέση με το συνολικά εφαρμοζόμενο δυναμικό (E_{app}) στο ίδιο διάλυμα

Στη συνέχεια, και αφού πλέον αποκλείστηκαν η συγκέντρωση (c) του διαλύματος $H_2SO_4/CuSO_4$ και πιθανές παρεμβολές του εξοπλισμού από τους παράγοντες που επηρεάζουν τη γενική απόκριση του συστήματος, συνεχίστηκαν τα πειράματα σε άλλες δύο γεωμετρίες δικτύου δύο ηλεκτροχημικών ταλαντωτών Fe-Cu αυτή τη φορά και σε διάλυμα συγκέντρωσης $c = 1 M$.

Στις διατάξεις αυτές (Σχ. 42 και 44), μόνο ο ένας από τους δύο ταλαντωτές είναι συνδεδεμένος με εξωτερικά βολτόμετρα. Τα ηλεκτρόδια κάθε ηλεκτροχημικού ταλαντωτή απέχουν μεταξύ τους απόσταση (l) ίση με 3 cm, ενώ τα ηλεκτρόδια γειτονικών ζευγών ηλεκτροδίων απέχουν απόσταση (d) ίση με 0.5 cm. Καθένα από τα ηλεκτρόδια του συνδεδεμένου με τα βολτόμετρα ταλαντωτή απέχει από ηλεκτρόδιο αναφοράς Cu, μέσω του οποίου επιτυγχάνεται η μέτρηση, απόσταση (D) ίση με 5 cm.

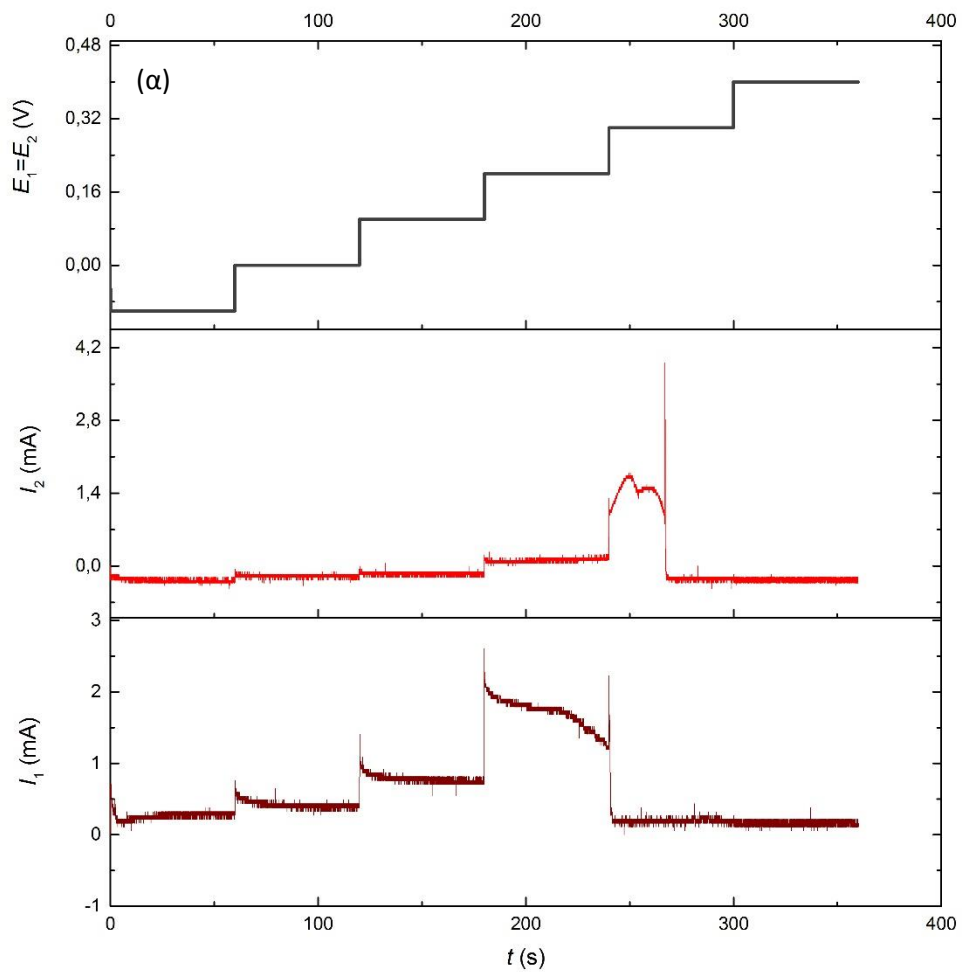
Στην πρώτη περίπτωση, η άνοδος Fe του ενός ταλαντωτή είναι συζευγμένη με την άνοδο Fe του δεύτερου (Σχ. 42).

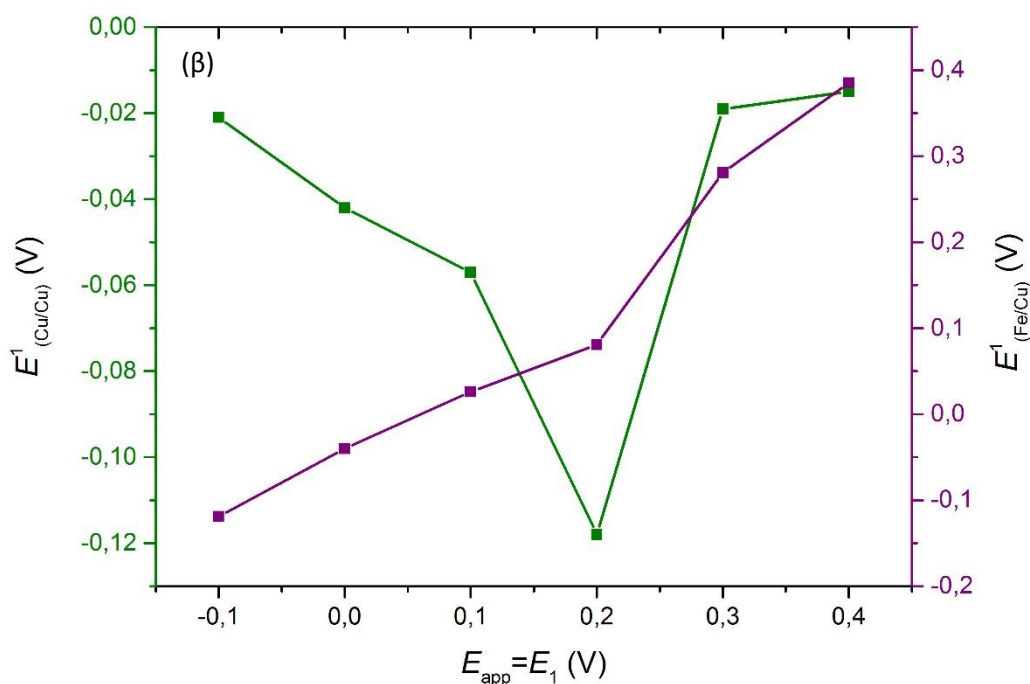


Σχήμα 42. Διάταξη εξωτερικών βολτόμετρων συνδεδεμένων σε σειρά με δίκτυο δύο ηλεκτροχημικών ταλαντωτών Fe-Cu και με σύζευξη των ανόδων και καθόδων αυτών μεταξύ τους

Τα πειράματα και σε αυτή την περίπτωση, περιελάμβαναν τη σάρωση του επιβαλλόμενου στα ζεύγη Fe-Cu δυναμικού (E_{app}) από τα -0.1 V έως τα $+0.4$ V, με βήμα 0.1 V. Το σύστημα παρέμενε σε κάθε μια από τις τιμές εφαρμοζόμενου δυναμικού για χρονικό διάστημα 60 s. Σε κάθε πείραμα καταγράφονταν το ρεύμα που διαπερνούσε τους ηλεκτροχημικούς ταλαντωτές Fe-Cu, μέσω του καταγραφικού συστήματος που είναι συνδεδεμένο με την πηγή, καθώς και οι τιμές δυναμικού που αντιστοιχούσαν σε κάθε ηλεκτρόδιο του ζεύγους Fe-Cu που ήταν συνδεδεμένο σε σειρά με εξωτερικά βολτόμετρα, μέσω αυτών.

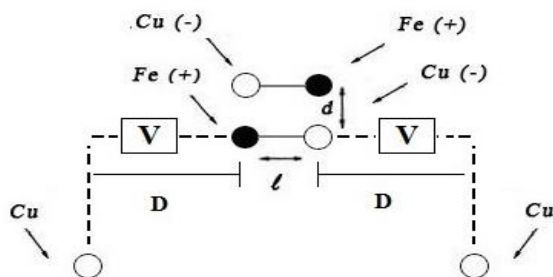
Σε διάλυμα συγκέντρωσης $c = 1$ M, προέκυψαν τα αποτελέσματα του Σχ. 43. Στο Σχ. 43(a) δίνονται τα ρεύματα (I_1 και I_2) που διαπερνούσαν τους δύο ταλαντωτές κατά τη σάρωση των εφαρμοζόμενων δυναμικών (E_{app}). Το ρεύμα I_2 του μη συνδεδεμένου με τα βολτόμετρα ζεύγους Fe-Cu παίρνει τιμή ελάχιστα αρνητικότερη του μηδενός για τα πρώτα 180 s, ενώ το ρεύμα (I_1) του έταιρου, συνδεδεμένου με τα βολτόμετρα, ζεύγους Fe-Cu παίρνει τιμή ελάχιστα θετικότερη του μηδενός στο αντίστοιχο χρονικό διάστημα. Για $E_{app} = +0.2$ V παίρνουμε $I_1 = 2$ mA και I_2 ελάχιστα θετικότερη του μηδενός. Για $E_{app} = +0.3$ V παίρνουμε I_1 ελάχιστα θετικότερη του μηδενός και $I_2 = 1.5$ mA. Για τα τελευταία 60 s και $E_{app} = +0.4$ V και τα δύο ρεύματα επανέρχονται στις αρχικές τους τιμές. Στο Σχ. 43(β) παρουσιάζονται συγκριτικά οι μεταβολές του δυναμικού που αντιστοιχούσε κάθε φορά, σε κάθε ηλεκτρόδιο του συνδεδεμένου με τα βολτόμετρα ζεύγους Fe-Cu, αναφορικά με το εκάστοτε ηλεκτρόδιο αναφοράς Cu ($E^{1_{Fe/Cu}}$ και $E^{1_{Cu/Cu}}$, αντίστοιχα) και σε σχέση με το συνολικά εφαρμοζόμενο δυναμικό (E_{app}).





Σχήμα 43. (α) Ρεύματα (I_1 και I_2) συναρτήσεσι των εφαρμοζόμενων δυναμικών (E_{app}) σε διάλυμα $H_2SO_4/CuSO_4$ συγκέντρωσης $c = 1$ M σε δίκτυο δύο ταλαντωτών Fe-Cu και (β) Μεταβολές του δυναμικού σε κάθε ηλεκτρόδιο του συνδεδεμένου με τα βολτόμετρα ζεύγους Fe-Cu ($E_{Fe/Cu}$ και $E_{Cu/Cu}$) σε σχέση με το συνολικά εφαρμοζόμενο δυναμικό (E_{app}) στο ίδιο διάλυμα

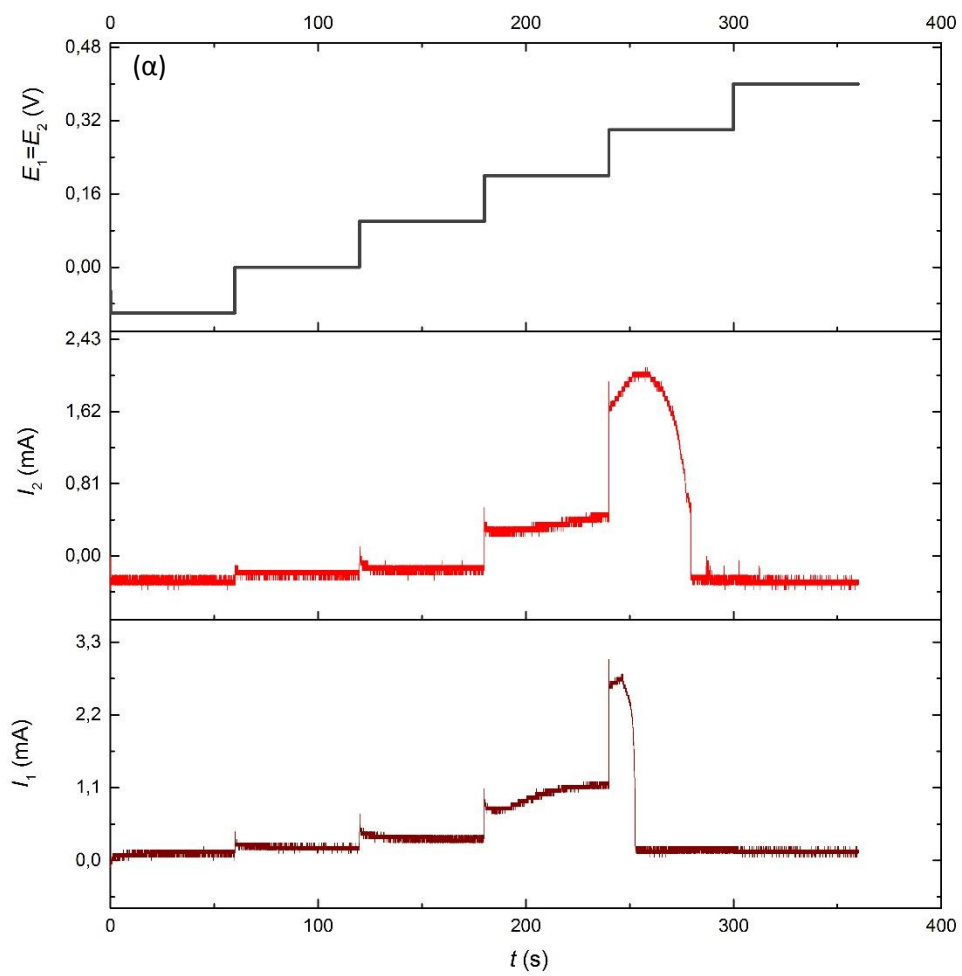
Στη δεύτερη περίπτωση, η άνοδος Fe του ενός ταλαντωτή είναι συζευγμένη με την κάθοδο Cu του δεύτερου (Σχ. 44).

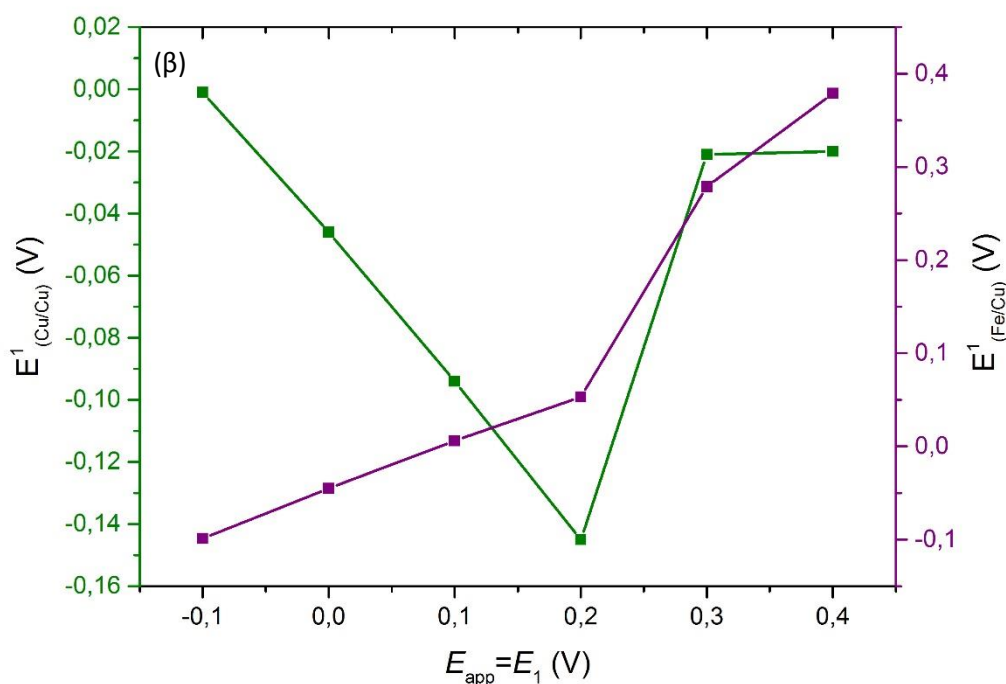


Σχήμα 44. Διάταξη εξωτερικών βολτόμετρων συνδεδεμένων σε σειρά με δίκτυο δύο ηλεκτροχημικών ταλαντωτών Fe-Cu και με σύζευξη της ανόδου κάθε ζεύγους με την κάθοδο του δεύτερου

Τα πειράματα, επίσης, περιελάμβαναν τη σάρωση του επιβαλλόμενου στα ζεύγη Fe-Cu δυναμικού (E_{app}) από τα -0.1 V έως τα +0.4 V, με βήμα 0.1 V. Το σύστημα παρέμενε σε κάθε μια από τις τιμές εφαρμοζόμενου δυναμικού για χρονικό διάστημα 60 s. Σε κάθε πείραμα καταγράφονταν το ρεύμα που διαπερνούσε τους ηλεκτροχημικούς ταλαντωτές Fe-Cu, μέσω του καταγραφικού συστήματος που είναι συνδεδεμένο με την πηγή, καθώς και οι τιμές δυναμικού που αντιστοιχούσαν σε κάθε ηλεκτρόδιο του ζεύγους Fe-Cu που ήταν συνδεδεμένο σε σειρά με εξωτερικά βολτόμετρα, μέσω αυτών.

Σε διάλυμα συγκέντρωσης $c = 1$ M, προέκυψαν τα αποτελέσματα του Σχ. 45. Στο Σχ. 45(α) δίνονται τα ρεύματα (I_1 και I_2) που διαπερνούσαν τους δύο ταλαντωτές κατά τη σάρωση των εφαρμοζόμενων δυναμικών (E_{app}). Το ρεύμα I_2 του μη συνδεδεμένου με τα βολτόμετρα ζεύγους Fe-Cu παίρνει τιμή ελάχιστα αρνητικότερη του μηδενός για τα πρώτα 180 s, ενώ το ρεύμα (I_1) του έταιρου, συνδεδεμένου με τα βολτόμετρα, ζεύγους Fe-Cu παίρνει τιμή ελάχιστα θετικότερη του μηδενός στο αντίστοιχο χρονικό διάστημα. Για $E_{app} = +0.2$ V παίρνουμε $I_1 = 1$ mA και I_2 «θετικά» μηδέν. . Για $E_{app} = +0.3$ V παίρνουμε $I_1 = 3$ mA και $I_2 = 2$ mA. Για τα τελευταία 60 s και $E_{app} = +0.4$ V και τα δύο ρεύματα επανέρχονται στις αρχικές τους τιμές. Στο Σχ. 45(β) παρουσιάζονται συγκριτικά οι μεταβολές του δυναμικού που αντιστοιχούσε κάθε φορά, σε κάθε ηλεκτρόδιο του συνδεδεμένου με τα βολτόμετρα ζεύγους Fe-Cu, αναφορικά με το εκάστοτε ηλεκτρόδιο αναφοράς Cu ($E^{Fe/Cu}$ και $E^{Cu/Cu}$, αντίστοιχα) και σε σχέση με το συνολικά εφαρμοζόμενο δυναμικό (E_{app}).





Σχήμα 45. (α) Ρεύματα (I_1 και I_2) συναρτήσεσι των εφαρμοζόμενων δυναμικών (E_{app}) σε διάλυμα $H_2SO_4/CuSO_4$ συγκέντρωσης $c = 1$ M σε δίκτυο δύο ταλαντωτών Fe-Cu και (β) Μεταβολές του δυναμικού σε κάθε ηλεκτρόδιο του συνδεδεμένου με τα βολτόμετρα ζεύγους Fe-Cu ($E_{Fe/Cu}$ και $E_{Cu/Cu}$) σε σχέση με το συνολικά εφαρμοζόμενο δυναμικό (E_{app}) στο ίδιο διάλυμα

Σε όλες τις παραπάνω περιπτώσεις παρατηρήθηκαν παρόμοιες μεταβολές στα μετρούμενα ρεύματα συναρτήσεσι των εφαρμοζόμενων και μετρούμενων δυναμικών. Η παρατήρηση με το μεγαλύτερο ενδιαφέρον, ωστόσο, ήταν αυτή που ήθελε πάντα τα μετρούμενα μέσω των βολτόμετρων δυναμικά των αντίστοιχων ζευγών Fe-Cu, να εμφανίζουν άθροισμα ίσο με το συνολικά επιβαλλόμενο δυναμικό (E_{app}). Μάλιστα, τα μετρούμενα δυναμικά του σιδήρου ($E_{Fe/Cu}$) παρουσίαζαν κάθε φορά αύξηση κατά τη διάρκεια των πειραμάτων, ενώ αυτά του χαλκού ($E_{Cu/Cu}$) μεταβάλλονταν ανομοιόμορφα, όπως φαίνεται σε όλα τα παραπάνω αποτελέσματα. Συνεπώς, θα πρέπει να απορριφθεί η αντίληψη που υπήρχε για το ηλεκτρόδιο Cu κάθε ταλαντωτή, ως ιδανικά μη πολούμενου, αλλά και να καθίσταται όλο και πιο πιθανή μια άλλη, που θέλει τη συγκέντρωση του διαλύματος $H_2SO_4/CuSO_4$, και πιο συγκεκριμένα τη συγκέντρωση των κατιόντων Cu^{+2} να παίζει σημαντικό ρόλο στον τρόπο σύζευξης των ηλεκτροδίων ενός ηλεκτροχημικού ταλαντωτή Fe-Cu.

Προκειμένου, λοιπόν, να θεμελιωθεί ή να απορριφθεί και αυτή η εξήγηση πραγματοποιήθηκαν, στη συνέχεια, τα πειράματα της Ενότητας 4.5.

4.5 Κατανομή του δυναμικού κατά την ταλαντούμενη συμπεριφορά

Η βασική σκέψη, που έγινε προσπάθεια να μελετηθεί και εξηγηθεί με τα πειράματα της ενότητας αυτής, ήταν πως τα ηλεκτρόδια Fe και Cu κάθε αυτόνομου ηλεκτροχημικού ταλαντωτή δεν αλληλεπιδρούν άμεσα μεταξύ τους και πως το διάλυμα $H_2SO_4/CuSO_4$ δεν αποτελεί απλά το μέσο μεταφοράς των ανταλλασόμενων ιόντων. Αντίθετα, ήταν πλέον βάσιμη η άποψη πως οι διαφορετικές αλληλεπιδράσεις και αποκρίσεις των διαφόρων συζευγμένων ή ασύζευκτων ηλεκτροχημικών ταλαντωτών Fe-Cu επιτυγχάνονταν μέσω της τοπικής μεταβολής της συγκέντρωσης του διαλύματος, κάθε φορά που επιβαλλόταν στον ταλαντωτή εξωτερικό δυναμικό.

Το βασικό εργαλείο με βάση το οποίο έγινε προσπάθεια να εξηγηθεί η βασική σκέψη για το πώς μπορεί να επιτυγχάνεται η παραπάνω συμπεριφορά του συστήματος είναι η εξίσωση Nernst. Όπως καθίσταται σαφές από την εξίσωση αυτή (Εξ. 1), το δυναμικό ισορροπίας κάθε συστήματος (E_{eq}) εξαρτάται άμεσα από τη συγκέντρωση των ιόντων στο εκάστοτε ηλεκτροχημικό σύστημα.

$$E_{eq} = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{[ox]^b}{[red]^a} \right) \quad (1)$$

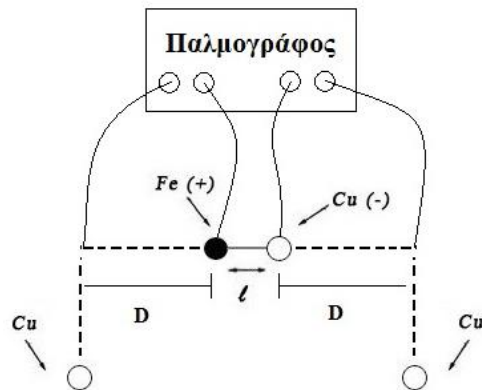
Ειδικότερα για την περίπτωση που μελετάται, η Εξ. 1 γράφεται στη μορφή της Εξ. 2.

$$E_{eq} = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln[Cu^{+2}] \quad (2)$$

Σύμφωνα, λοιπόν, με την Εξ. 2, η γνωστή τοπική αλλαγή στη συγκέντρωση των κατιόντων Cu^{+2} κοντά στο ηλεκτρόδιο Cu, κατά την ανταλλαγή των ιόντων Fe/Cu μεταβάλλει ταυτόχρονα και το δυναμικό ισορροπίας ολόκληρου του συστήματος, με αποτέλεσμα να παρατηρείται η συμπεριφορά που απέδειξαν τα πειράματα της Ενότητας 4.4. Δηλαδή, ακόμα κι αν το ηλεκτρόδιο Cu είναι ιδανικά μη πολούμενο δε διατηρεί σταθερό το δυναμικό του αν μεταβάλλεται η συγκέντρωση των ιόντων Cu^{+2} κοντά στην επιφάνειά του.

Προκειμένου να αποδειχθεί και πειραματικά/μετρητικά όλη η παραπάνω διατύπωση πραγματοποιήθηκε σειρά πειραμάτων σε παλμογράφο. Τα πειράματα αυτά έδωσαν τη δυνατότητα να καταμετράται ταυτόχρονα με το ρεύμα (I) που διαπερνούσε το σύστημα κάθε στιγμή και η αντίστοιχη μεταβολή των δυναμικών $E_{Fe/Cu}$ και $E_{Cu/Cu}$.

Η διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για τις μετρήσεις φαίνεται στο Σχ. 46.

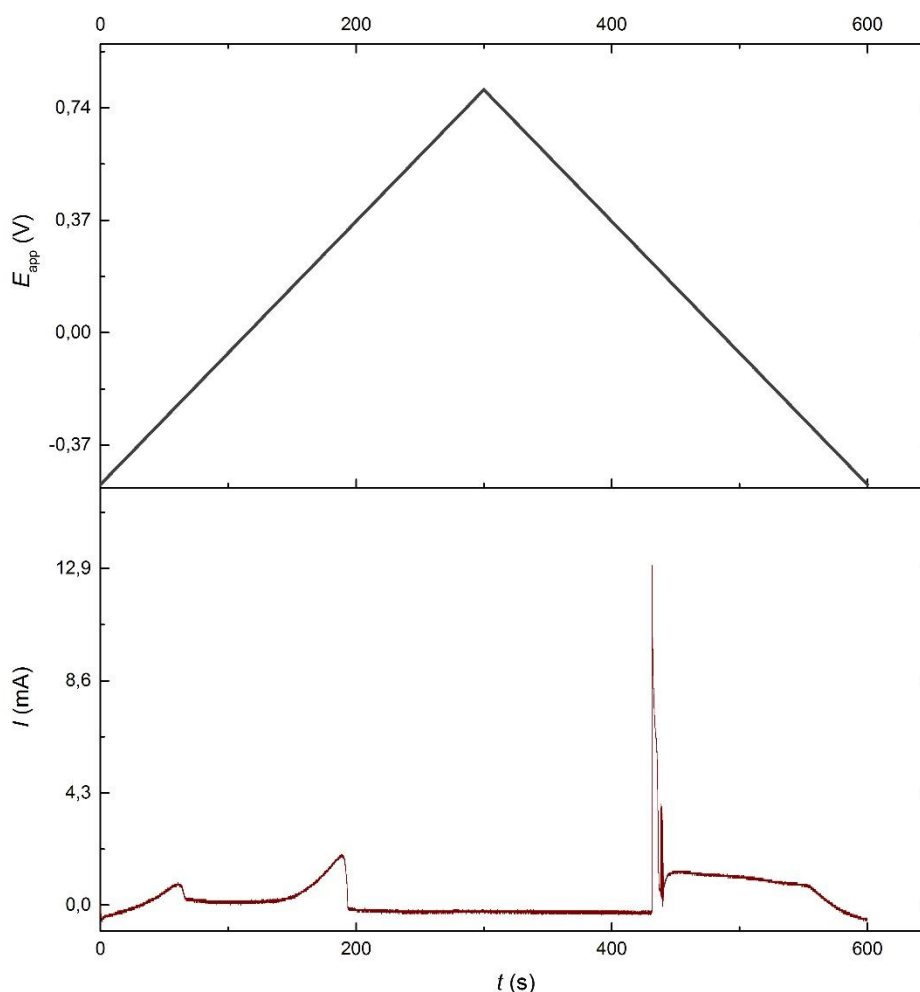


Σχήμα 46. Διάταξη παλμογράφου συνδεδεμένου σε σειρά με ηλεκτροχημικό ταλαντωτή Fe-Cu

Στη διάταξη αυτή (Σχ. 46), τα ηλεκτρόδια του ηλεκτροχημικού ταλαντωτή απέχουν μεταξύ τους απόσταση (l) ίση με 3 cm, ενώ καθένα από τα ηλεκτρόδια αναφοράς Cu απέχει από το εργασίας του απόσταση (D) ίση με 5 cm.

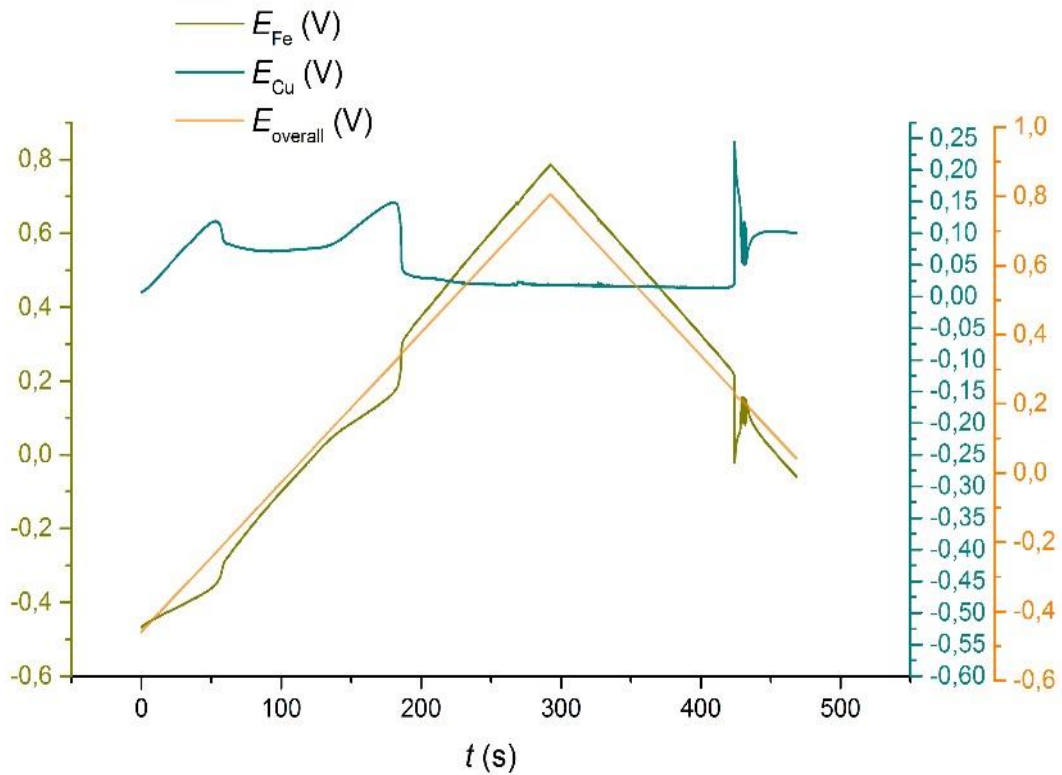
Πραγματοποιήθηκαν δύο ομάδες πειραμάτων. Η πρώτη ομάδα αφορούσε στη μελέτη του φαινομένου σε πειράματα μόνιμης κατάστασης (steady state), ενώ κατά τη δεύτερη μελετήθηκε η συμπεριφορά του συστήματος στην περιοχή των ταλαντώσεων.

Συγκεκριμένα, για τα πειράματα της πρώτης ομάδας, παρουσιάζεται στο Σχ. 47 η μεταβολή του ρεύματος που διαρρέει το σύστημα κατά τη σάρωση του εφαρμοζόμενου δυναμικού (E_{app}) από τα -0.5 V ως τα +0.8 V και ξανά στα -0.5 V. Στα -0.229 V, περίπου, παρατηρείται η ηλεκτροδιάλυση του Fe ενώ η κορυφή στα +0.29 V αντιστοιχεί στην ηλεκτροδιάλυση του Cu που έχει αποτεθεί αυθόρμητα στην επιφάνεια του Fe. Η περιοχή των ταλαντώσεων για αυτή την περίπτωση προσδιορίζεται στο εύρος +0.19 V ως +0.235 V.



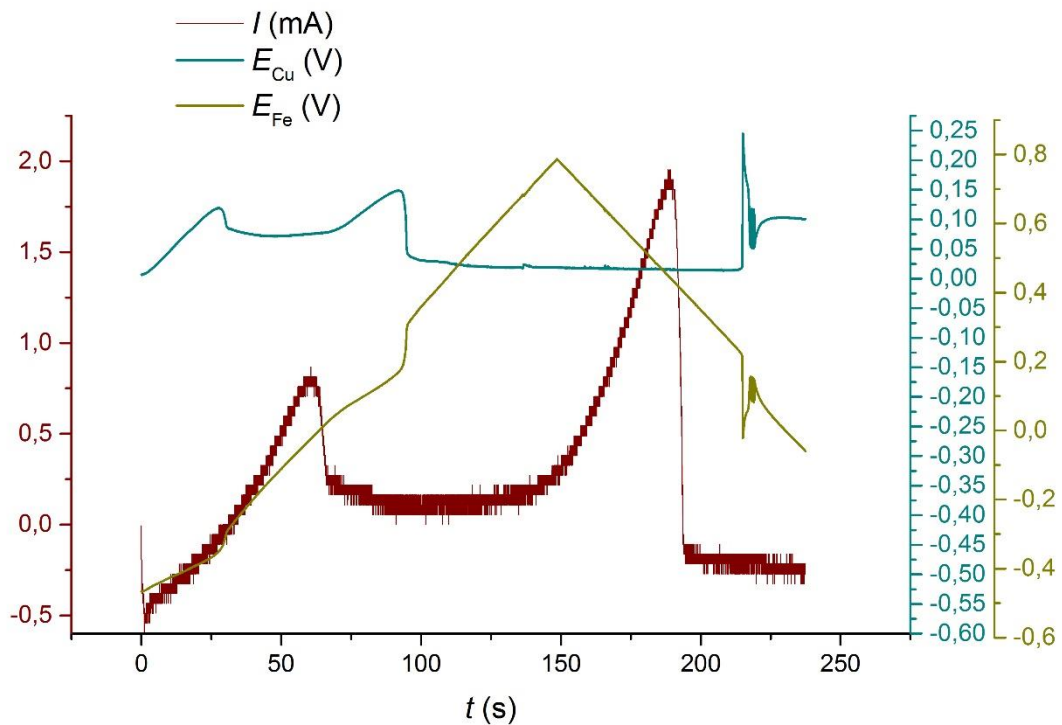
Σχήμα 47. Μεταβολή του ρεύματος (I) του συστήματος κατά την κυκλική σάρωση του εφαρμοζόμενου δυναμικού (E_{app}) από τα -0.5 V ως τα $+0.8$ V και ξανά στα -0.5 V

Η αντίστοιχη μεταβολή των δυναμικών $E_{Fe/Cu}$ και $E_{Cu/Cu}$ φαίνεται στο Σχ. 48. Το δυναμικό του ηλεκτροδίου του Cu εμφανίζει ακριβώς αντίστοιχη συμπεριφορά με αυτή του ρεύματος (I), εμφανίζοντας ακριβώς τις ίδιες κορυφές με αυτές που προκύπτουν στο Σχ. 47 για κάθε ίδια χρονική στιγμή. Αντίθετα, το δυναμικό του ηλεκτροδίου του Fe, παρουσιάζει μια μεταβολή «συμπληρωματική» ως προς το ηλεκτρόδιο του Cu, επιτρέποντας, έτσι, κάθε χρονική στιγμή το άθροισμα των δυναμικών $E_{Fe/Cu}$ και $E_{Cu/Cu}$ να είναι ίσο με το αντίστοιχο συνολικά εφαρμοζόμενο δυναμικό ($E_{app} = E_{overall}$), επιβεβαιώνοντας την προβλεπόμενη, σύμφωνα με τα παραπάνω, συμπεριφορά του συστήματος. Επιβεβαιώνεται, επίσης, το γεγονός πως η μεταβολή του δυναμικού ισορροπίας του συστήματος εξαρτάται αποκλειστικά και μόνο από τη μεταβολή της συγκέντρωσης των κατιόντων του Cu, με την αντίστοιχη των ανιόντων του Fe να «εξισορροπεί» κάθε φορά την προηγούμενη. Επιβεβαιώνεται, επομένως, και η μορφή του νόμου του Nernst, όπως αυτή δίνεται στην Εξ. 2.



Σχήμα 48. Μεταβολή των δυναμικών $E_{Fe/Cu}$ και $E_{Cu/Cu}$

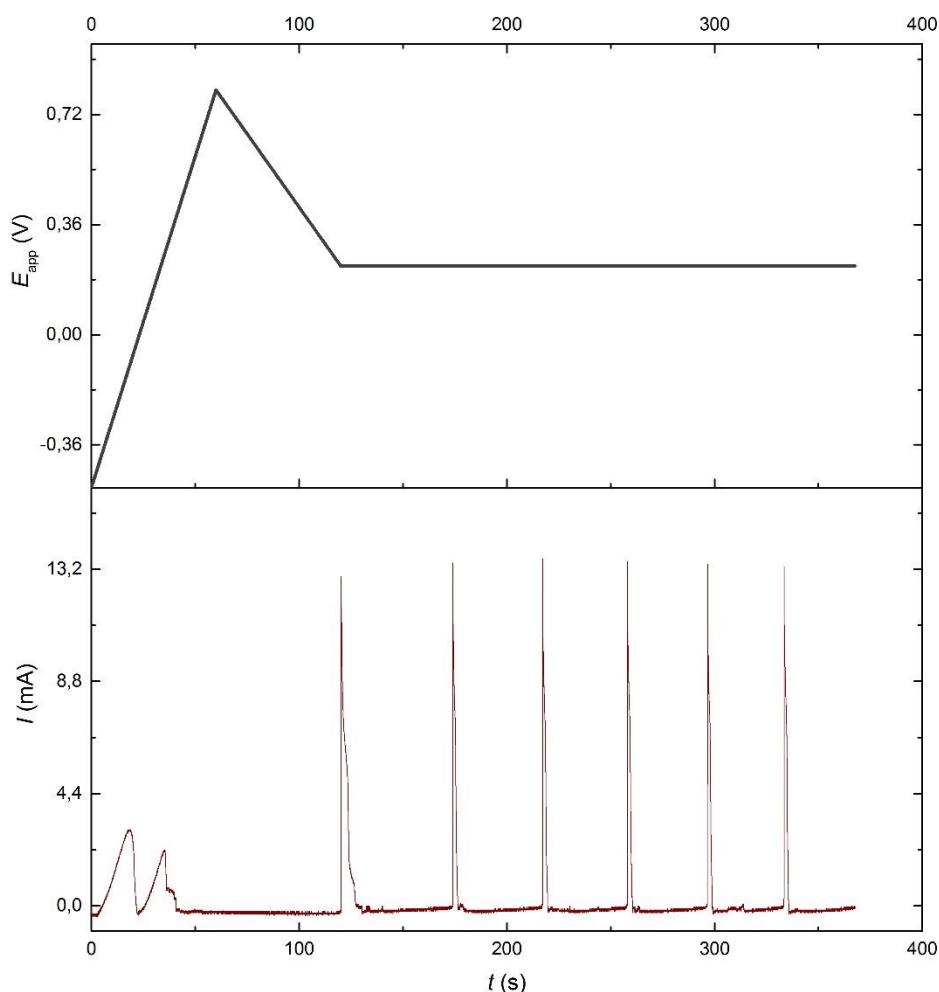
Τέλος, στο Σχ. 49, δίνονται συγκριτικά τα παραπάνω αποτελέσματα.



Σχήμα 49. Συγκριτική παρουσίαση των αποτελεσμάτων για τα πειράματα στην περιοχή μόνιμης κατάστασης (steady state)

Τα αποτελέσματα αποδείχθηκαν ιδιαίτερα ενδιαφέροντα και στην περιοχή των ταλαντώσεων, με το σύστημα να εμφανίζει αντίστοιχες αποκρίσεις με την περίπτωση της μόνιμης κατάστασης (steady state).

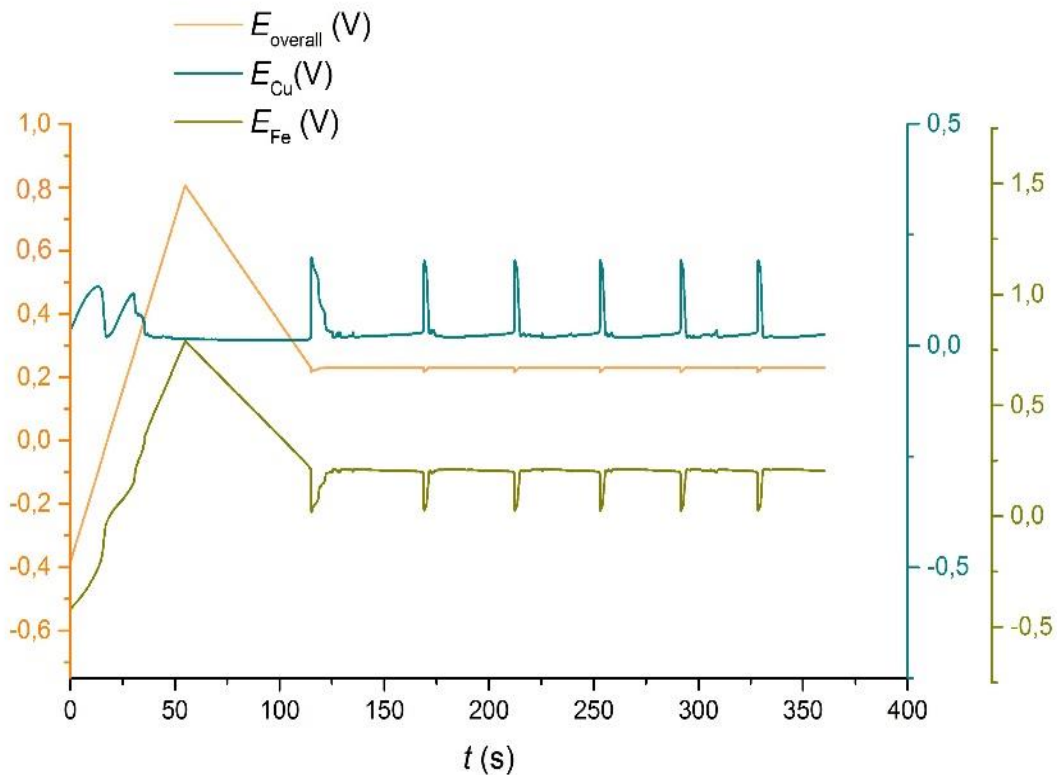
Συγκεκριμένα, για τα πειράματα αυτής της ομάδας, παρουσιάζεται στο Σχ. 50 η μεταβολή του ρεύματος που διαρρέει το σύστημα κατά την επιβολή εξωτερικού δυναμικού $E_{app} = +0.225$ V. Στα -0.01 V, περίπου, παρατηρείται η ηλεκτροδιάλυση του Fe, ενώ η κορυφή στα $+0.27$ V αντιστοιχεί στην ηλεκτροδιάλυση του Cu. Η περίοδος (T) των ταλαντώσεων υπολογίζεται στα 40.6 s.



Σχήμα 50. Μεταβολή του ρεύματος που διαπερνά το σύστημα κατά την επιβολή εξωτερικού δυναμικού $E_{app} = +0.225$ V

Η αντίστοιχη μεταβολή των δυναμικών $E_{Fe/Cu}$ και $E_{Cu/Cu}$ φαίνεται στο Σχ. 51. Το δυναμικό του ηλεκτροδίου του Cu εμφανίζει ακριβώς αντίστοιχη συμπεριφορά με αυτή του ρεύματος (I), εμφανίζοντας, πριν τις ταλαντώσεις, ακριβώς τις ίδιες κορυφές με αυτές που προκύπτουν στο Σχ. 50 για κάθε ίδια χρονική στιγμή, ενώ στην περιοχή των ταλαντώσεων η περίοδός του υπολογίζεται ίση με 40 s. Αντίθετα, το δυναμικό του ηλεκτροδίου του Fe, παρουσιάζει μια μεταβολή «συμπληρωματική» ως προς το ηλεκτρόδιο του Cu, επιτρέποντας, έτσι, κάθε

χρονική στιγμή το άθροισμα των δυναμικών $E_{Fe/Cu}$ και $E_{Cu/Cu}$ να είναι ίσο με το αντίστοιχο συνολικά εφαρμοζόμενο δυναμικό ($E_{app} = E_{overall}$), επιβεβαιώνοντας, επίσης, την προβλεπόμενη συμπεριφορά του συστήματος. Και οι ταλαντώσεις του $E_{Fe/Cu}$ περίοδο ίση με 40 s. Επιβεβαιώνεται, και σε αυτή την περίπτωση, το γεγονός πως η μεταβολή του δυναμικού ισορροπίας του συστήματος εξαρτάται αποκλειστικά και μόνο από τη μεταβολή της συγκέντρωσης των κατιόντων του Cu, με την αντίστοιχη των ανιόντων του Fe να «εξισορροπεί» κάθε φορά την προηγούμενη. Επιβεβαιώνεται, επομένως, και εδώ, η μορφή του νόμου του Nernst, όπως αυτή δίνεται στην Εξ. 2.

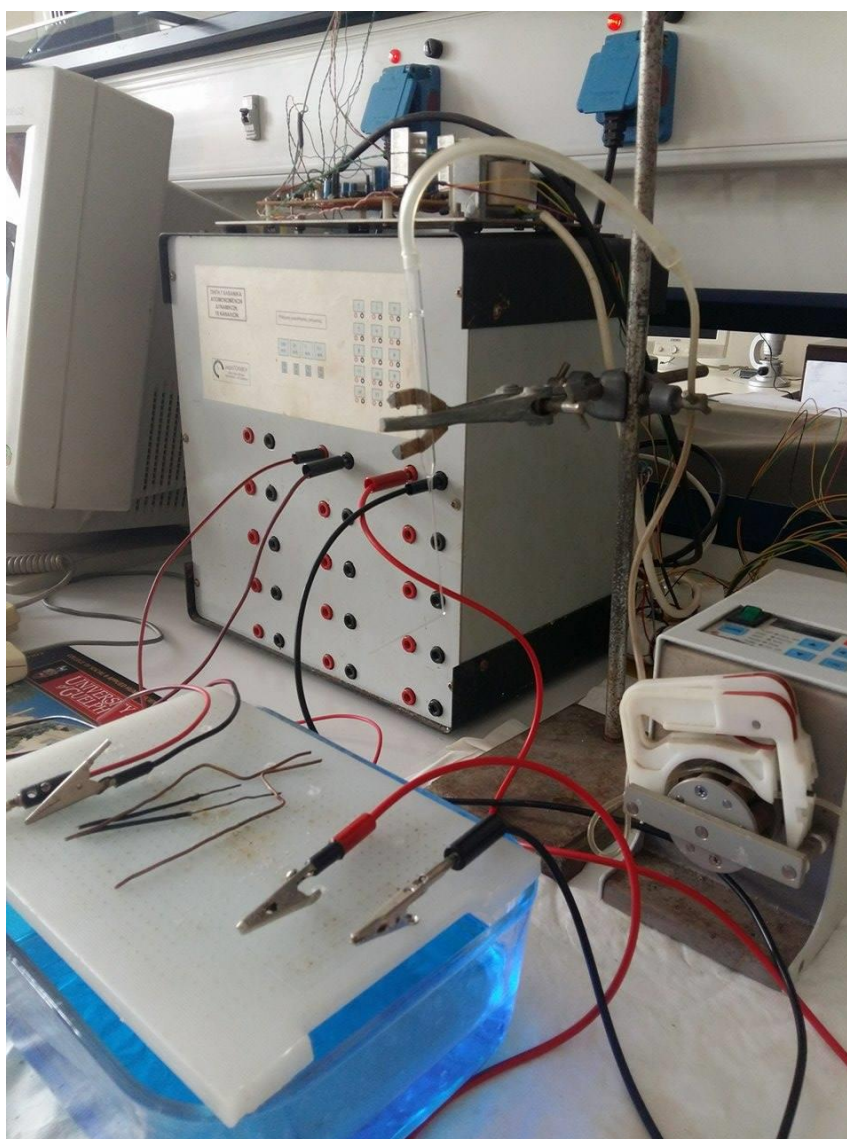


Σχήμα 51. Μεταβολή των δυναμικών $E_{Fe/Cu}$ και $E_{Cu/Cu}$

4.6 Χημική διαταραχή του ηλεκτροδίου Cu του αυτόνομου ταλαντωτή

Τα παραπάνω αποτελέσματα κατέστησαν πιθανή την περίπτωση να μπορεί να ελεγχθεί, μέσω της τοπικής αλλαγής της συγκέντρωσης των κατιόντων χαλκού, η απόκριση του συστήματος.

Για το λόγο αυτό, αναπτύχθηκε η διάταξη του Σχ. 52.

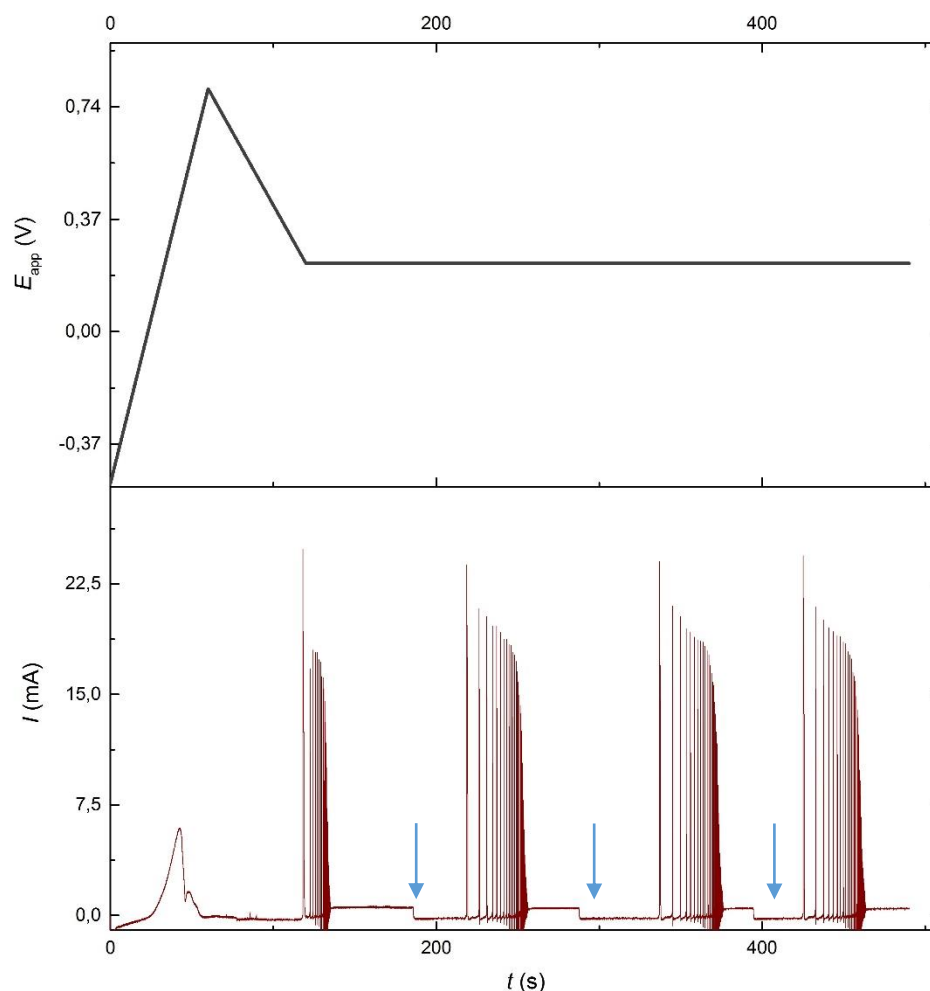


Σχήμα 52. Πειραματική διάταξη ψεκασμού

Στη διάταξη αυτή, τα ηλεκτρόδια του ηλεκτροχημικού ταλαντωτή απέχουν μεταξύ τους απόσταση (l) ίση με 3 cm, ενώ το ηλεκτρόδιο αναφοράς του Cu απέχει από το εργασίας του απόσταση (D) ίση με 5 cm. Ο τριχοειδής σωλήνας τοποθετείται στην ίδια ευθεία με το ηλεκτρόδιο του χαλκού, η περισταλτική αντλία

ρυθμίζεται στα 5.549 mL/min και πυκνό διάλυμα CuSO_4 συγκέντρωσης $c = 3 \text{ M}$ ψεκαζόταν απευθείας στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου του Cu .

Η επίδραση της χημικής διαταραχής στο ηλεκτρόδιο Cu , καθώς και η στιγμή της διαταραχής που υποδεικνύεται στο διάγραμμα με βέλη, φαίνονται στο Σχ. 53.

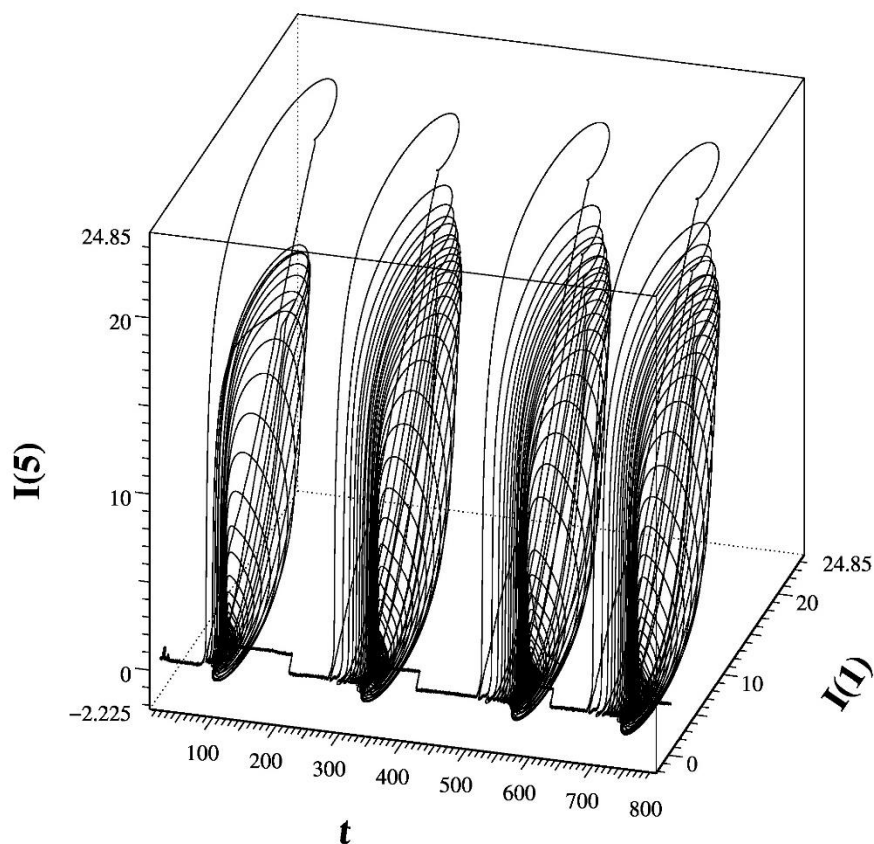


Σχήμα 53. Επίδραση χημικής διαταραχής στο ηλεκτρόδιο Cu (η στιγμή της διαταραχής υποδεικνύεται στο διάγραμμα με βέλη)

Αρχικά, το δυναμικό σαρώνεται από την τιμή $+0.5 \text{ V}$ έως την τιμή $+0.8 \text{ V}$ και, στη συνέχεια, πίσω στην τιμή $+0.225 \text{ V}$. Για αυτή την τιμή του δυναμικού το σύστημα εμφανίζει φθίνουσες ταλαντώσεις, οι οποίες οδηγούν στην στατική κατάσταση SS1. Όσο το σύστημα βρίσκεται στην κατάσταση αυτή, το ηλεκτρόδιο του Cu διαταράσσεται χημικά, καθώς διοχετεύεται στην επιφάνειά του πυκνό διάλυμα ιόντων χαλκού. Ως αποτέλεσμα, το σύστημα μεταβαίνει στην κατάσταση SS2. Στην κατάσταση αυτή, το ηλεκτρόδιο του Fe είναι παθητικοποιημένο, αν και το εφαρμοζόμενο δυναμικό παραμένει το ίδιο. Το γεγονός αυτό υποδηλώνει ότι το δυναμικό του ηλεκτροδίου Cu έχει μεταβληθεί λόγω της χημικής διαταραχής και

ως αποτέλεσμα το δυναμικό του ηλεκτροδίου Fe αποκτά διαφορετική τιμή προκειμένου το άθροισμα των δύο δυναμικών να ισούται με το εφαρμοζόμενο δυναμικό. Όταν πάψει η χημική διαταραχή τα ιόντα Cu που βρίσκονται κοντά στο ηλεκτρόδιο Cu διαχέονται προς τον κύριο όγκο του διαλύματος. Ως εκ τούτου, η συγκέντρωση των ιόντων Cu κοντά στο ηλεκτρόδιο Cu μειώνεται. Η μείωση αυτή έχει ως αποτέλεσμα τη μεταβολή του δυναμικού του. Το δυναμικό του ηλεκτροδίου του Fe μεταβάλλεται ξανά, έτσι ώστε το άθροισμα των δύο δυναμικών να ισούται με το εφαρμοζόμενο. Η νέα αυτή τιμή του δυναμικού του ηλεκτροδίου Fe αντιστοιχεί στην κατάσταση SS1. Προκειμένου, όμως, το σύστημα να μεταβεί από την κατάσταση SS2 στην κατάσταση SS1 περνάει από τιμές δυναμικών που αντιστοιχούν στην ταλαντούμενη κατάσταση. Ως αποτέλεσμα, το σύστημα εμφανίζει ταλαντώσεις μετά την παύση της χημικής διαταραχής.

Στο Σχ. 54 παρουσιάζεται η αναπαράσταση στο χώρο των φάσεων της χημικής διαταραχής του ηλεκτροδίου του Cu. Είναι φανερό, ότι κατά τη μετάβαση του συστήματος από την SS2 στην SS1 (μετά την παύση της χημικής διαταραχής) αυτό διέρχεται από την περιοχή των ταλαντώσεων και αποκαλύπτεται η ύπαρξη του οριακού κύκλου.



Σχήμα 54. Αναπαράσταση στο χώρο των φάσεων της χημικής διαταραχής του ηλεκτροδίου του Cu

5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

1. Το απλό θεωρητικό ηλεκτροχημικό μοντέλο της υποενότητας 2.2 παρουσιάζει σχεδόν ταυτόσημα αποτελέσματα με το σύστημα που μελετήθηκε πειραματικά. Άρα, όντως το σύστημα $\text{Fe} | \text{H}_2\text{SO}_4, \text{CuSO}_4 | \text{Cu}$ μπορεί να αναπαρασταθεί με ένα ηλεκτρικό ανάλογο, το οποίο για κάθε επιφάνεια, αποτελείται από έναν πυκνωτή και μια (μη γραμμική) αντίσταση, συνδεδεμένα παράλληλα, λαμβάνοντας υπόψιν όλες τις απαραίτητες παραδοχές. Για το ηλεκτρολυτικό διάλυμα το ηλεκτρικό ανάλογο είναι μια ωμική αντίσταση.
2. Με τα πειράματα μελέτης του αυτόνομου ταλαντωτή προσδιορίστηκε ως εύρος δυναμικών στα όρια του οποίου το σύστημα δίνει ταλαντώσεις αυτό ανάμεσα στα +0.225 V και +0.21 V. Με περαιτέρω επεξεργασία των παραπάνω αποτελεσμάτων εξήχθησαν οι συγκεκριμένες σχέσεις που συνδέουν το πλάτος (I_{\max}) και τη περίοδο (T) των ταλαντώσεων με την τιμή του εφαρμοζόμενου δυναμικού (E).
3. Η περιοχή των ταλαντώσεων για το σύστημα κυμαίνεται σε ένα εύρος της τάξης των 40 mV και εξαρτάται από την απόσταση l .
4. Στην περίπτωση που το σύστημα αποτελείται από έναν ηλεκτροχημικό ταλαντωτή, η ταλαντούμενη συμπεριφορά μπορεί να καθοριστεί μέσω της επίδρασης ηλεκτρικού πεδίου. Μικρή διαταραχή του ηλεκτρικού πεδίου οδηγεί σε «επιτάχυνση» των ταλαντώσεων, δηλαδή μείωση της περιόδου τους, ενώ μεγάλη ηλεκτρική διαταραχή οδηγεί σε παύση αυτών. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός ότι τα φαινόμενα αυτά είναι αντιστρεπτά. Στην περίπτωση που ο ταλαντωτής έχει «επιταχυνθεί», παύση του ηλεκτρικού πεδίου οδηγεί το σύστημα στην αρχική του, «αργή» κατάσταση. Στην περίπτωση που ο ταλαντωτής έχει «αποκοιμηθεί» η παύση του ηλεκτρικού πεδίου οδηγεί σε «έγερσή» του, δηλαδή στην εμφάνιση ταλαντώσεων.
5. Στην περίπτωση ενός δικτύου ηλεκτροχημικών ταλαντωτών, η ταλαντούμενη συμπεριφορά αυτών μπορεί να καθοριστεί μέσω της επίδρασης ηλεκτρικού πεδίου. Απουσία εξωτερικής διαταραχής οι δύο ηλεκτροχημικοί ταλαντωτές συγχρονίζονται εντός φάσης και ταλαντώνονται με την ίδια περίοδο και το ίδιο πλάτος. Η εξωτερική διέγερση επιδρά κυρίως στον έναν από τους δύο ταλαντωτές (σε αυτόν που βρίσκεται πλησιέστερα στο ζεύγος Cu-Cu). Μικρή διαταραχή του ηλεκτρικού πεδίου οδηγεί σε «επιτάχυνση» του ταλαντωτή αυτού, ο οποίος με τη σειρά του αλληλεπιδρά με τον γειτονικό έτσι ώστε οι φάσεις τους να κλειδώσουν στην κατάσταση 1:1. Ως εκ τούτου, το δίκτυο «επιταχύνεται», δηλαδή η περίοδος μικραίνει. Παύση της ηλεκτρικής διαταραχής έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της περιόδου του ενός ταλαντωτή, ο οποίος, επειδή είναι συζευγμένος με τον γειτονικό του, τον αναγκάζει να μεταβάλει την περίοδό του, έτσι ώστε η φάση να κλειδώσουν στην κατάσταση 1:1. Με τον τρόπο αυτό το δίκτυο επανέρχεται στην αρχική του κατάσταση. Αντίστοιχη αλληλουχία γεγονότων συμβαίνει όταν η ηλεκτρική διαταραχή είναι ισχυρή και η οποία αναγκάζει τους ταλαντωτές να «αποκοιμηθούν».

Παύση της ηλεκτρικής διαταραχής οδηγεί στην «έγερση» των ταλαντώσεων, δηλαδή στην εμφάνιση ταλαντούμενης συμπεριφοράς και συγχρονισμού 1:1.

6. Για την επίτευξη συγχρονισμού 1:1 εκτός φάσης, απαιτείται διάταξη στην οποία, μεταξύ της πηγής και κάθε ηλεκτροδίου σιδήρου, παρεμβάλλονταν αντιστάσεις τιμής 25 Ω. Χωρίς την επίδραση εξωτερικής αντίστασης η παρατήρηση του φαινομένου δεν είναι δυνατή, ενώ αποτελέσματα τα οποία εμφανίζουν αντίστοιχη συμπεριφορά δεν είναι συστηματικά.
7. Τα μετρούμενα μέσω των βολτόμετρων δυναμικά των αντίστοιχων ζευγών Fe-Cu, εμφανίζουν πάντα άθροισμα ίσο με το συνολικά επιβαλλόμενο δυναμικό (E_{app}). Τα μετρούμενα δυναμικά του σιδήρου ($E_{Fe/Cu}$) παρουσιάζουν κάθε φορά αύξηση κατά τη διάρκεια των πειραμάτων, ενώ αυτά του χαλκού ($E_{Cu/Cu}$) μεταβάλλονται ανομοιόμορφα. Συνεπώς, απορρίπτεται η αντίληψη που υπήρχε για το ηλεκτρόδιο Cu κάθε ταλαντωτή, ως ιδανικά μη πολούμενου με σταθερό δυναμικό.
8. Η συγκέντρωση του διαλύματος $H_2SO_4/CuSO_4$, και, πιο συγκεκριμένα, η συγκέντρωση των κατιόντων Cu^{+2} παίζει σημαντικό ρόλο στον τρόπο σύζευξης των ηλεκτροδίων ενός ηλεκτροχημικού ταλαντωτή Fe-Cu.
9. Η τελική απόκριση του συστήματος μπορεί να ελεγχθεί μέσω της τοπικής αλλαγής της συγκέντρωσης των κατιόντων χαλκού, όπως, για παράδειγμα, συμβαίνει όταν ψεκάζεται πυκνό διάλυμα $CuSO_4$ απευθείας στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου Cu του ταλαντωτή.
10. Δίκτυα αποτελούμενα από ζεύγη ηλεκτροδίων Fe-Cu έχουν τη δυνατότητα να παράγουν συγκεκριμένους ρυθμούς, απουσία εξωτερικής διέγερσης, κατ' αντιστοιχία με τις Γεννήτριες Κεντρικού Προτύπου. Οι ρυθμοί αυτοί μπορούν να μεταβληθούν υπό την επίδραση ηλεκτρικών ή χημικών διαταραχών.

6. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

[Bartlett, 1952] J. H. Bartlett, L. Stephenson (1952), Anodic behavior of iron in H_2SO_4 , J. Electrochem. Soc., Vol. 99, pp. 504-512

[Beck, 1982] T. R. Beck (1982), Formation of salt films during passivation of iron, J. Electrochem. Soc., Vol. 129, pp. 2412-2418

[Epelboin, 1972] I. Epelboin, C. Gabrielli, M. Keddam, L.- C. Lestrade, H. Takenouti (1972), Passivation of iron in sulfuric acid medium, J. Electrochem. Soc., Vol. 119, pp. 1632-1637

[Izhikevich, 2007, 1] Eugene M. Izhikevich (2007), Synchronization, Dynamical Systems in neuroscience: the geometry of excitability and bursting, pp. 446-447, Massachusetts, The MIT press

[Izhikevich, 2007, 2] Eugene M. Izhikevich (2007), Synchronization, Dynamical Systems in neuroscience: the geometry of excitability and bursting, pp. 447, Massachusetts, The MIT press

[Izhikevich, 2007, 3] Eugene M. Izhikevich (2007), Synchronization, Dynamical Systems in neuroscience: the geometry of excitability and bursting, pp. 448-449, Massachusetts, The MIT press

[Karantonis, 2000, 1] Antonis Karantonis (2000), Elementary Bifurcations, The easy lectures on nonlinear dynamical systems with emphasis on physicochemical phenomena, pp. 51-55, Saitama

[Karantonis, 2000, 2] Antonis Karantonis (2000), Elementary Bifurcations, The easy lectures on nonlinear dynamical systems with emphasis on physicochemical phenomena, pp. 57-58, Saitama

[Karantonis, 2000, 3] Antonis Karantonis (2000), Elementary Bifurcations, The easy lectures on nonlinear dynamical systems with emphasis on physicochemical phenomena, pp. 83-84, Saitama

[Karantonis, 2002] Antonis Karantonis, Yasuyuki Miyakita, Seiichiro Nakabayashi (2002), Synchronization of coupled assemblies of relaxation oscillatory electrode pairs, Physical Review E, Vol. 65, pp. 3, DOI: 10.1103/PhysRevE.65.046213

[Krischer, 2002] K. Krischer (2002), Principles of temporal and spatial pattern formation in electrochemical systems, In B. E. Conway, J. O'M. Bockris, R. E. White (Eds.), Modern aspects of electrochemistry no. 32, pp. 1-142, New York, Kluwer Academic Publishers

[Osipov, 2007] Grigory V. Osipov, Jürgen Kurths, Changsong Zhou (2007), Introduction, Synchronization in oscillatory networks, pp. 3, New York, Springer Berlin Heidelberg

[Packard, 1980] N. H. Packard, J. P. Crutchfield, J. D. Farmer, R. S. Shaw (1980), Geometry from a time series, *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 45, pp. 712-719

[Pikovsky, 2001] Arkady Pikovsky, Michael Rosenblum, Jürgen Kurths (2001), Phase and frequency locking, *Synchronization: A universal concept in nonlinear sciences*, pp. 49-53, Cambridge, Cambridge University Press

[Prentice, 1991, 1] Geoffrey Prentice (1991), Electrode kinetics, *Electrochemical engineering principles*, pp. 94-105, Republic of Singapore, Prentice-Hall International Editions

[Prentice, 1991, 2] Geoffrey Prentice (1991), Ionic mass transport, *Electrochemical engineering principles*, pp. 151-163, Republic of Singapore, Prentice-Hall International Editions

[Prentice, 1991, 3] Geoffrey Prentice (1991), Modeling and simulation, *Electrochemical engineering principles*, pp. 177-179, Republic of Singapore, Prentice-Hall International Editions

[Takens, 1974] F. Takens (1974), Singularities of vector fields, *IHES*, Vol. 43, pp. 47-100

[Takens, 1981] F. Takens (1981), Detecting strange attractors in fluid turbulence, In D. Rand, L. S. Young (Eds.), *Dynamical Systems and Turbulence*, Vol. 898, pp.366-381, Berlin, Springer

[Volko, 2009, 1] Marc D. Binder, Nobutaka Hirokawa, Uwe Windhorst (2009), Central Pattern Generator, In Volko A. Straub (Eds.), *Encyclopedia of Neuroscience*, pp. 650-654, Springer Berlin Heidelberg

[Volko, 2009, 2] Marc D. Binder, Nobutaka Hirokawa, Uwe Windhorst (2009), Central Pattern Generator, In Volko A. Straub (Eds.), *Encyclopedia of Neuroscience*, pp. 652, Springer Berlin Heidelberg

[Volko, 2009, 3] Marc D. Binder, Nobutaka Hirokawa, Uwe Windhorst (2009), Central Pattern Generator, In Volko A. Straub (Eds.), *Encyclopedia of Neuroscience*, pp. 653, Springer Berlin Heidelberg

[Volko, 2009, 4] Marc D. Binder, Nobutaka Hirokawa, Uwe Windhorst (2009), Central Pattern Generator, In Volko A. Straub (Eds.), *Encyclopedia of Neuroscience*, pp. 654, Springer Berlin Heidelberg