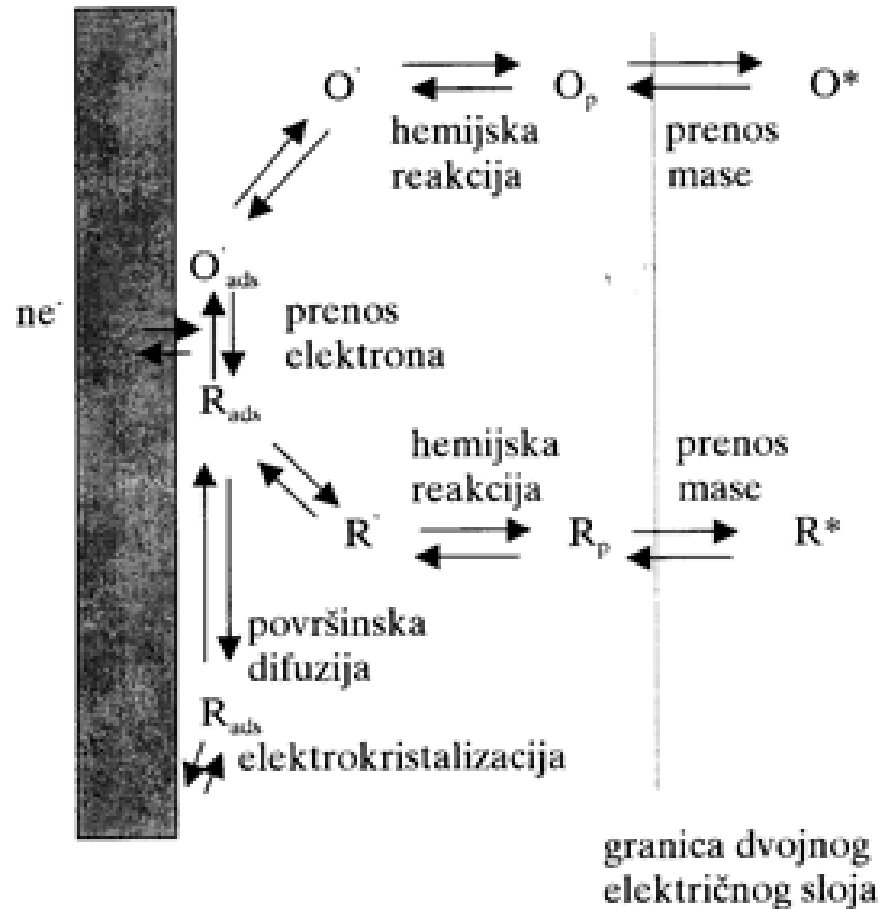


Jednostavni elektrodni procesi spora razmena elektrona

Predavanje 18, 24.04.2020.

Udžbenik: S. Mentus, Elektrohemija, 2008, strane 192-196

Priroda sporog stupnja elektrodnog procesa



- **Jednostavni elektrodni procesi određeni**

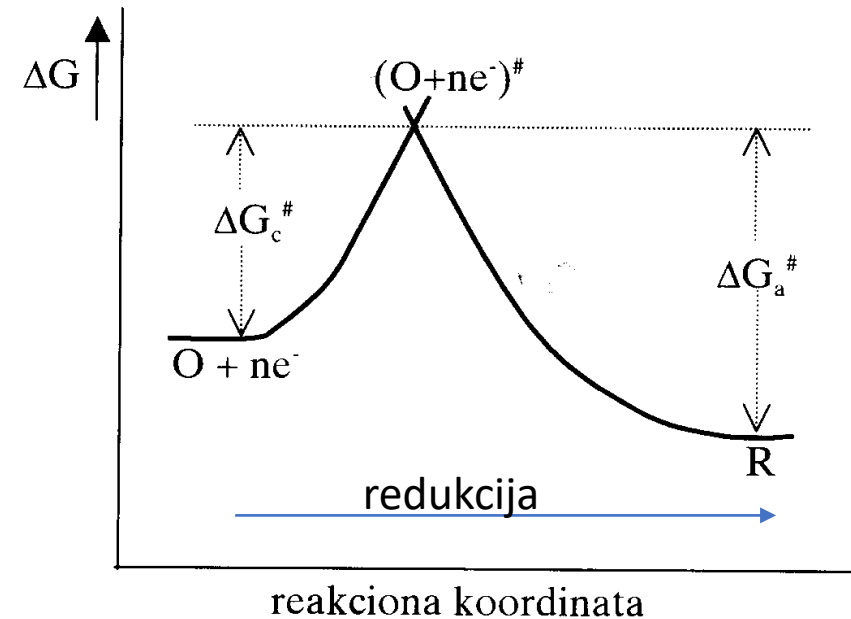
- Jednovremenim prenosom elektrona
- Prenosom mase
- Kombinacijom ova dva

- **Složeni elektrodni procesi – spori stupanje je bilo šta drugo**

Spora razmena elektrona (ireverzibilni proces)

Smatraćemo da se ispitivanje radi u stacionarnim uslovima, tako da se koncentracioni gradijenti elektroaktivnih vrsta ne menjaju u vremenu, ovo važi za sve slučajeve koje ćemo obraditi

- Koncentracije u prielektrodnom sloju i u dubini rastvora (*) jednake
- $C_O = C_O^*$ i $C_R = C_R^*$
- $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{Hg})$

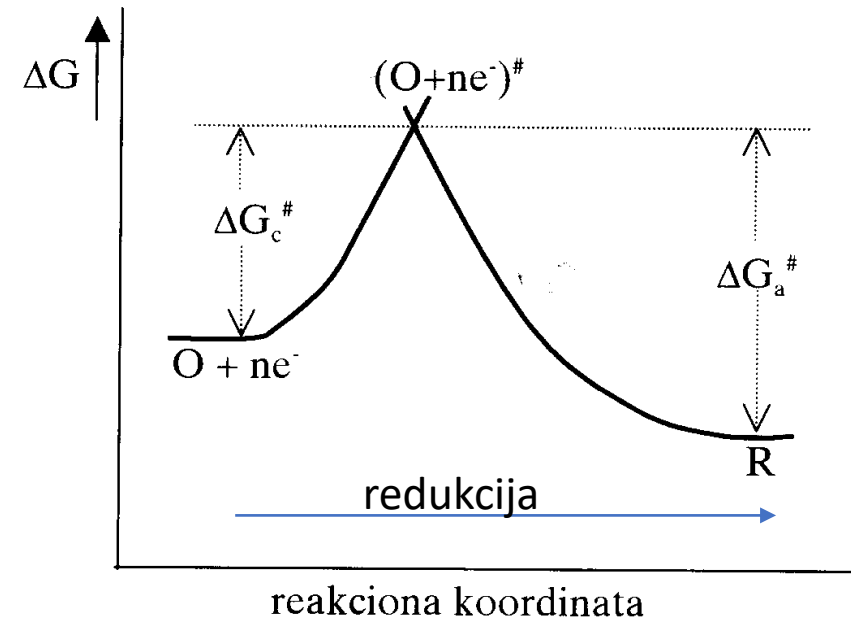


Spora razmena elektrona (ireverzibilni proces)

Smatraćemo da se ispitivanje radi u stacionarnim uslovima, tako da se koncentracioni gradienti elektroaktivnih vrsta ne menjaju u vremenu, ovo važi za sve slučajeve koje ćemo obraditi

$$k_a = Ae^{\frac{-\Delta G_a^\#}{RT}} \quad \text{oksidacija}$$

$$k_c = Be^{\frac{-\Delta G_c^\#}{RT}} \quad \text{redukcija}$$

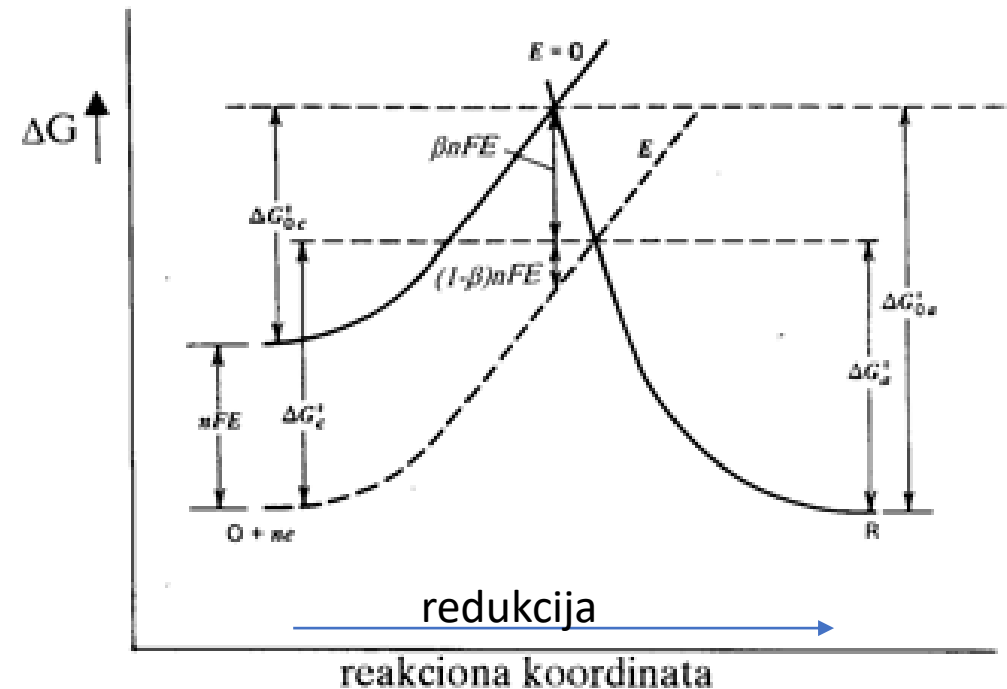


Spora razmena elektrona (ireverzibilni proces)

Smatraćemo da se ispitivanje radi u stacionarnim uslovima, tako da se koncentracioni gradijenti elektroaktivnih vrsta ne menjaju u vremenu, ovo važi za sve slučajeve koje ćemo obraditi

$$k_a = Ae^{\frac{-\Delta G_a^\ddagger + \beta nFE}{RT}} \quad k_a = k_a' \cdot e^{\frac{\beta nFE}{RT}} \quad \text{oksidacija}$$

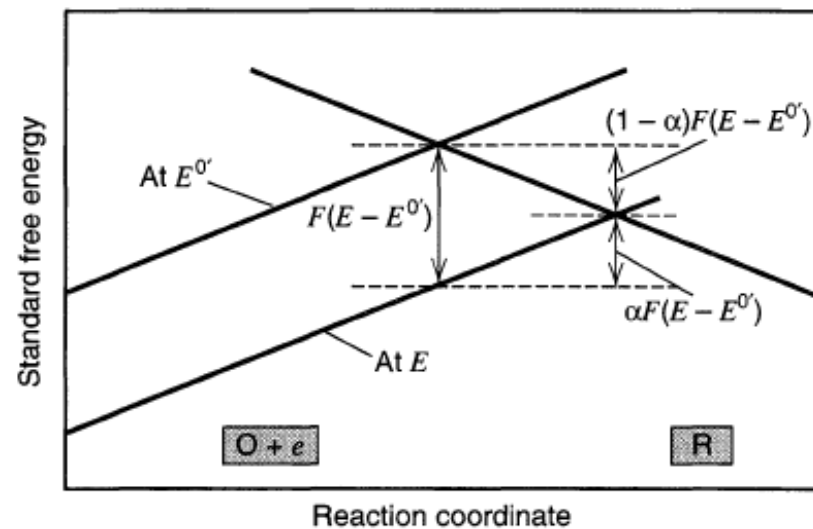
$$k_c = Be^{\frac{-\Delta G_c^\ddagger - (1-\beta)nFE}{RT}} \quad k_c = k_c' \cdot e^{\frac{-(1-\beta)nFE}{RT}} \quad \text{redukcija}$$



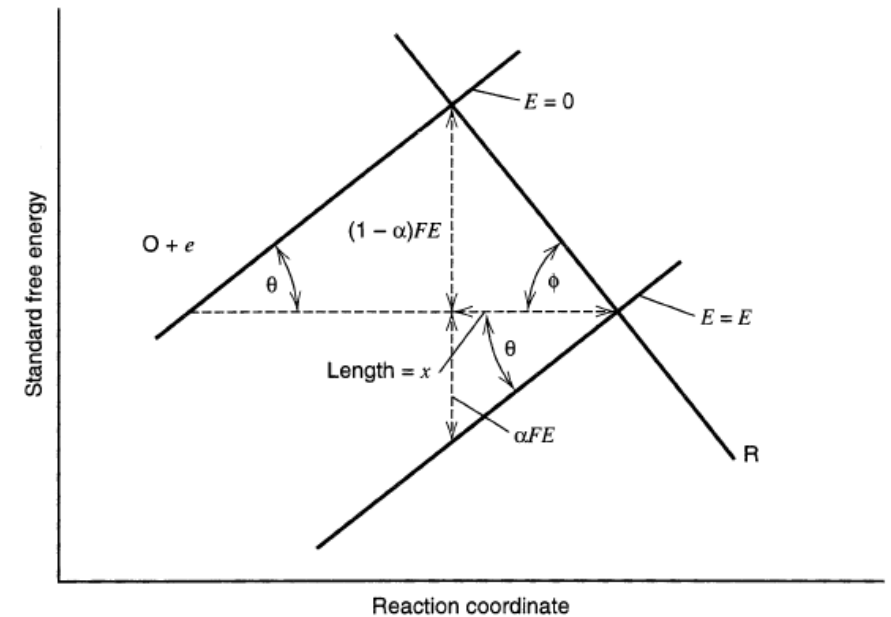
Polarizujemo metalnu fazu i menjamo samo slobodnu energiju elektrona!!!!

Spora razmena elektrona (ireverzibilni proces)

Smatraćemo da se ispitivanje radi u stacionarnim uslovima, tako da se koncentracioni gradijenti elektroaktivnih vrsta ne menjaju u vremenu, ovo važi za sve slučajeve koje ćemo obraditi



redukcija

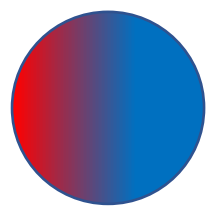


redukcija

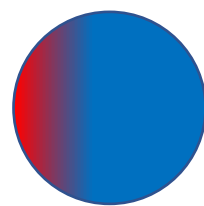
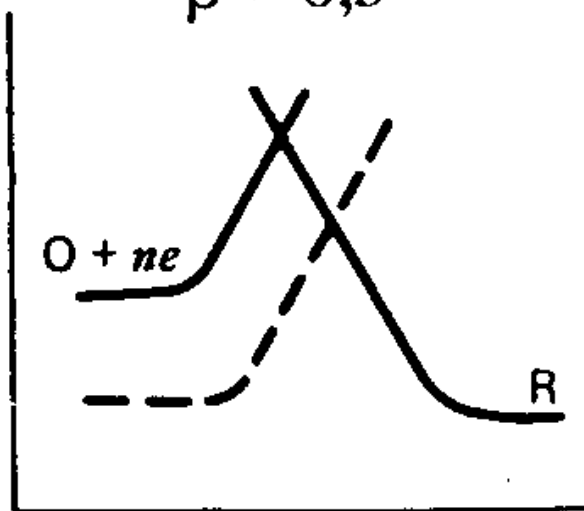


Zamenite α sa β !!!!

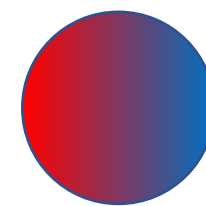
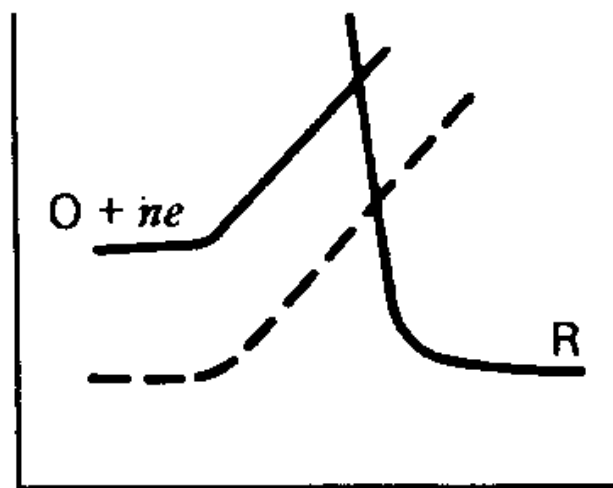
Faktor simetrije (β) uzima vrednosti oko 0,5



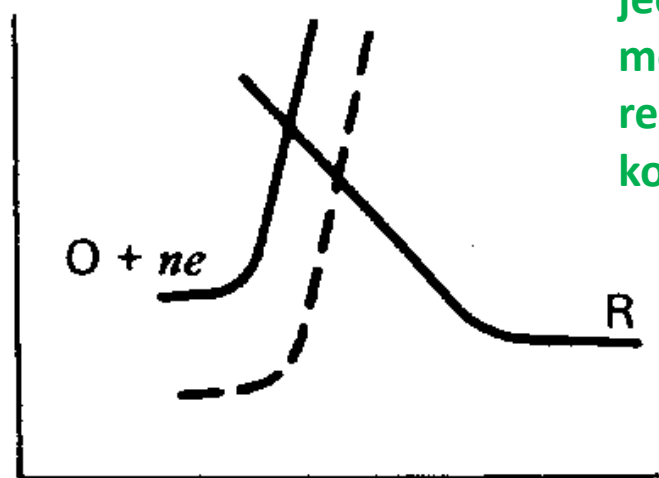
$\beta = 0,5$



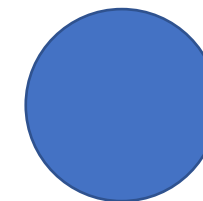
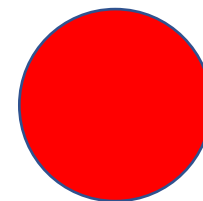
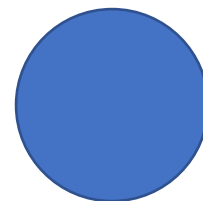
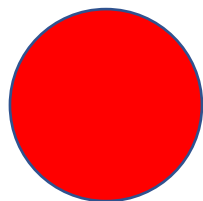
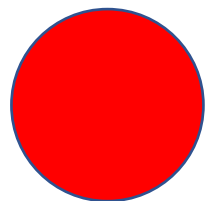
$\beta > 0,5$



$\beta < 0,5$



U kojim
jedinicama se
meri
reakciona
koordinata?



Spora razmena elektrona (ireverzibilni proces)

$$j = nFk_a C_R - nFk_c C_O$$



$$k_a = k'_a \cdot e^{\frac{\beta nFE}{RT}}$$

$$k_c = k'_c \cdot e^{\frac{-(1-\beta)nFE}{RT}}$$

Zavisí od potencijala elektrode tj nadnanopa



$$j = nF \left(k'_a C_R \cdot e^{\frac{\beta nFE}{RT}} - k'_c C_O \cdot e^{\frac{-(1-\beta)nFE}{RT}} \right)$$

Spora razmena elektrona (ireverzibilni proces)

$$j = nF \left(k'_a C_R \cdot e^{\frac{\beta nFE}{RT}} - k'_c C_O \cdot e^{\frac{-(1-\beta)nFE}{RT}} \right)$$



$$C_O = C_O^* \text{ i } C_R = C_R^*$$



**Gustina struje
izmene**

$$j_0 = nF k'_a C_R^* e^{\frac{\beta nFE_r}{RT}} = nF k'_c C_O^* e^{\frac{-(1-\beta)nFE_r}{RT}}$$

Ravnotežni potencijal


Ravnotežni potencijal

Spora razmena elektrona (ireverzibilni proces)

$$\frac{j}{j_0} = e^{\frac{\beta nF(E-E_r)}{RT}} - e^{\frac{-(1-\beta)nF(E-E_r)}{RT}}$$

$$j = j_0 \cdot \left(e^{\frac{\beta nF\eta}{RT}} - e^{\frac{-(1-\beta)nF\eta}{RT}} \right)$$

Butler-Volmerova jednačina

 $j_a = j_0 e^{\frac{\beta nF\eta}{RT}}$

$$j_c = j_0 e^{\frac{-(1-\beta)nF\eta}{RT}}$$



Spora razmena elektrona (ireverzibilni proces)

$$j = j_0 \cdot \left(e^{\frac{\beta n F \eta}{RT}} - e^{\frac{-(1-\beta) n F \eta}{RT}} \right)$$

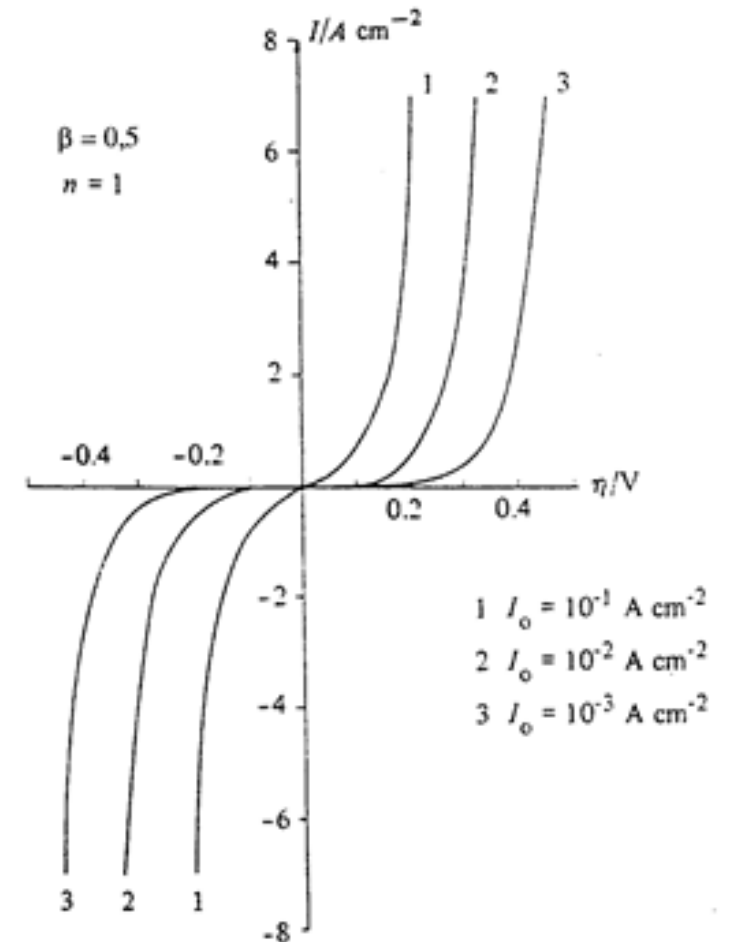
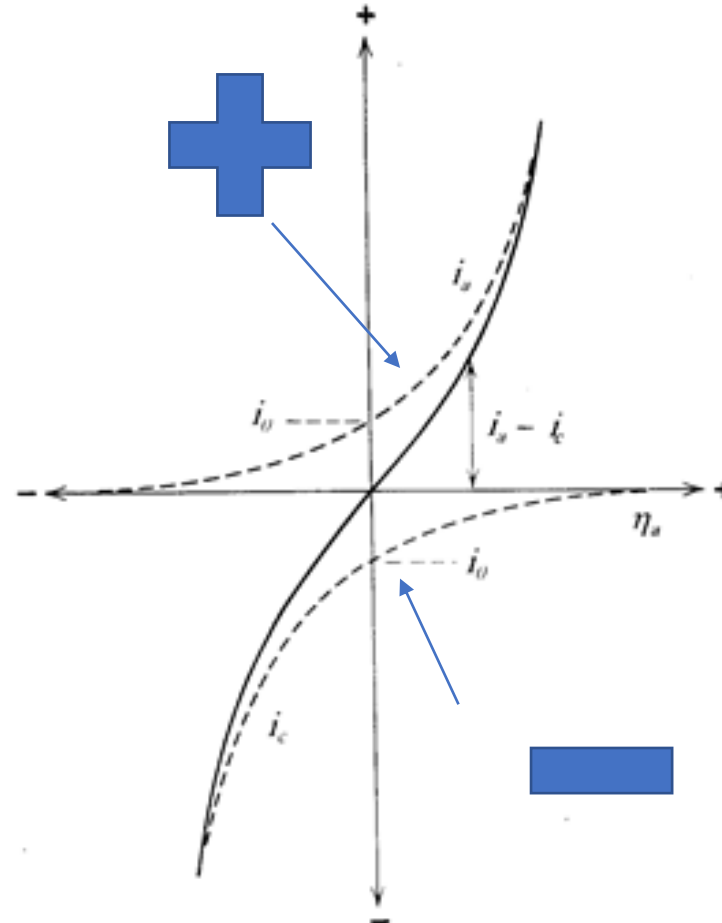
Butler-Volmerova jednačina



$$j_a = j_0 e^{\frac{\beta n F \eta}{RT}}$$



$$j_c = j_0 e^{\frac{-(1-\beta) n F \eta}{RT}}$$



Nagib stacionarne I - E krive ireverzibilnog redoks procesa na ravnotečnom potencijalu

$$j = j_0 \cdot \left(e^{\frac{\beta n F \eta}{RT}} - e^{-\frac{(1-\beta) n F \eta}{RT}} \right)$$



Razvoj eksponencijalnih članova u red

$$j = j_0 \frac{n F \eta}{RT}$$



$$\left(\frac{\eta}{j} \right)_{\eta=0} = (R_{ct})_{\eta=0} = \frac{RT}{n F j_0}$$

$$j_0 = \frac{RT}{n F (R_{ct})_{\eta=0}}$$

Manji otpor za prenos naelektrisanja

Veća gustina struje izmene!!!!!!!