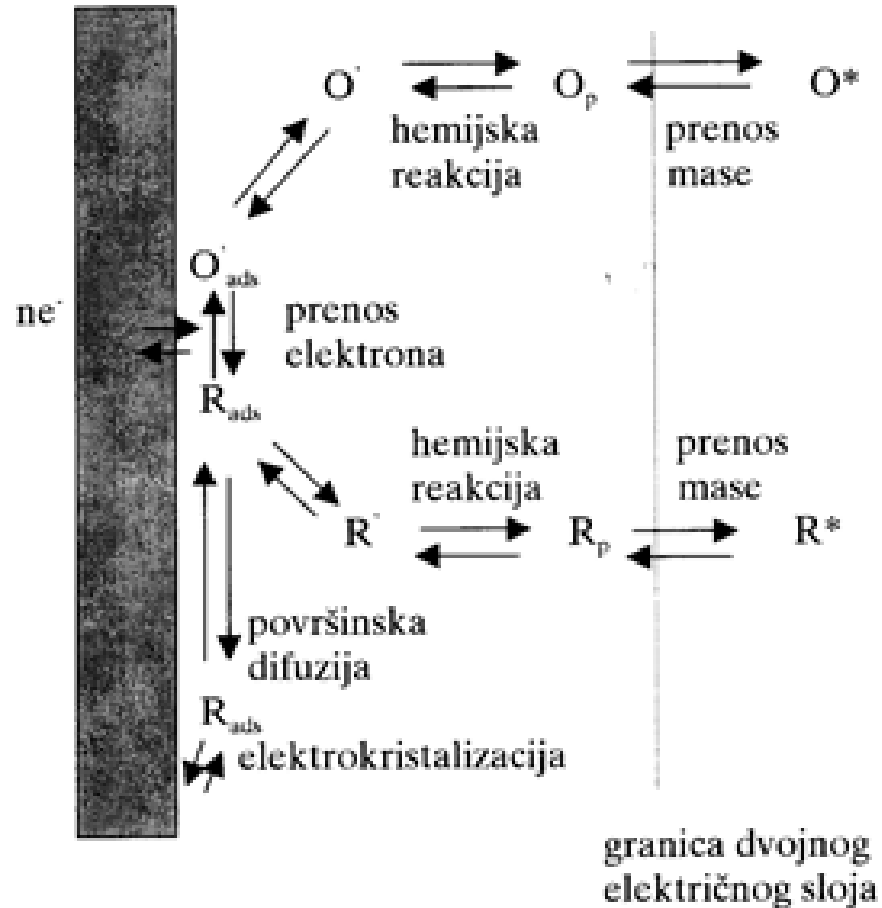


Složeni elektrodni procesi, pregled; Kinetika vodonične elektrode

Predavanje 20, 06.05.2020.

Udžbenik: S. Mentus, Elektrohemija, 2008, strane 213-226 + elektrokataliza (ne sve strane, samo po ispitnim pitanjima)

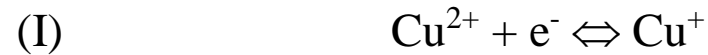
Priroda sporog stupnja elektrodnog procesa



- **Jednostavni elektrodni procesi određeni**
 - Jednovremenim prenosom elektrona
 - Prenosom mase
 - Kombinacijom ova dva
- **Složeni elektrodni procesi – spori stupanje je bilo šta drugo**

Složeni elektrodni procesi

- Elektrodne reakcije sa višestepenim prenosom elektrona



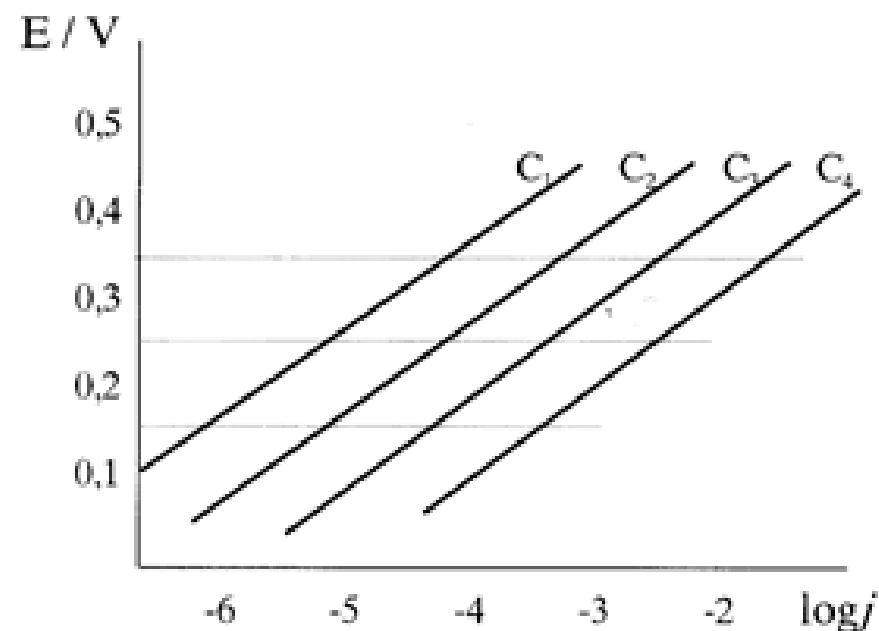
- Elektrodne reakcije koje uključuju hemijske reakcije u rastvoru
 - Elektrodne reakcije koje uključuju brzu izmenu elektrona i sporu hemijsku reakciju u rastvoru
 - Elektrodne reakcije koje uključuju spor stupanj izmene elektrona i brzu hemijsku reakciju u rastvoru; red elektrodne reakcije

Red elektrodne reakcije

$$j_a = nFk_a' K \prod_i C_i^{v_i} e^{\frac{\beta nFE}{RT}}$$

$$\log j_a = konst. + \sum v_i \log C_i + \frac{\beta nFE}{RT}$$

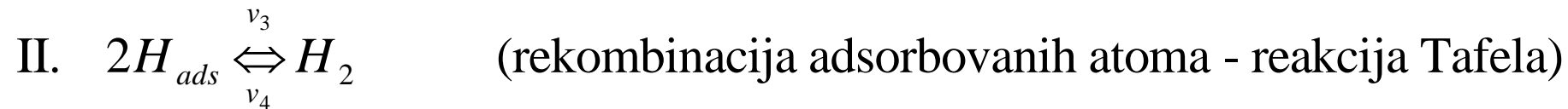
$$v_j = \left(\frac{d \log j}{d \log C_j} \right)_{C_{i \neq j}, E}$$



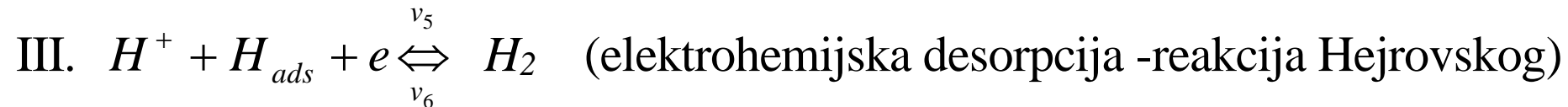
Elektrodne reakcije u kojima učestvuju adsorbovani intermedijeri - **Kinetika elektrodne reakcije vodonične elektrode**



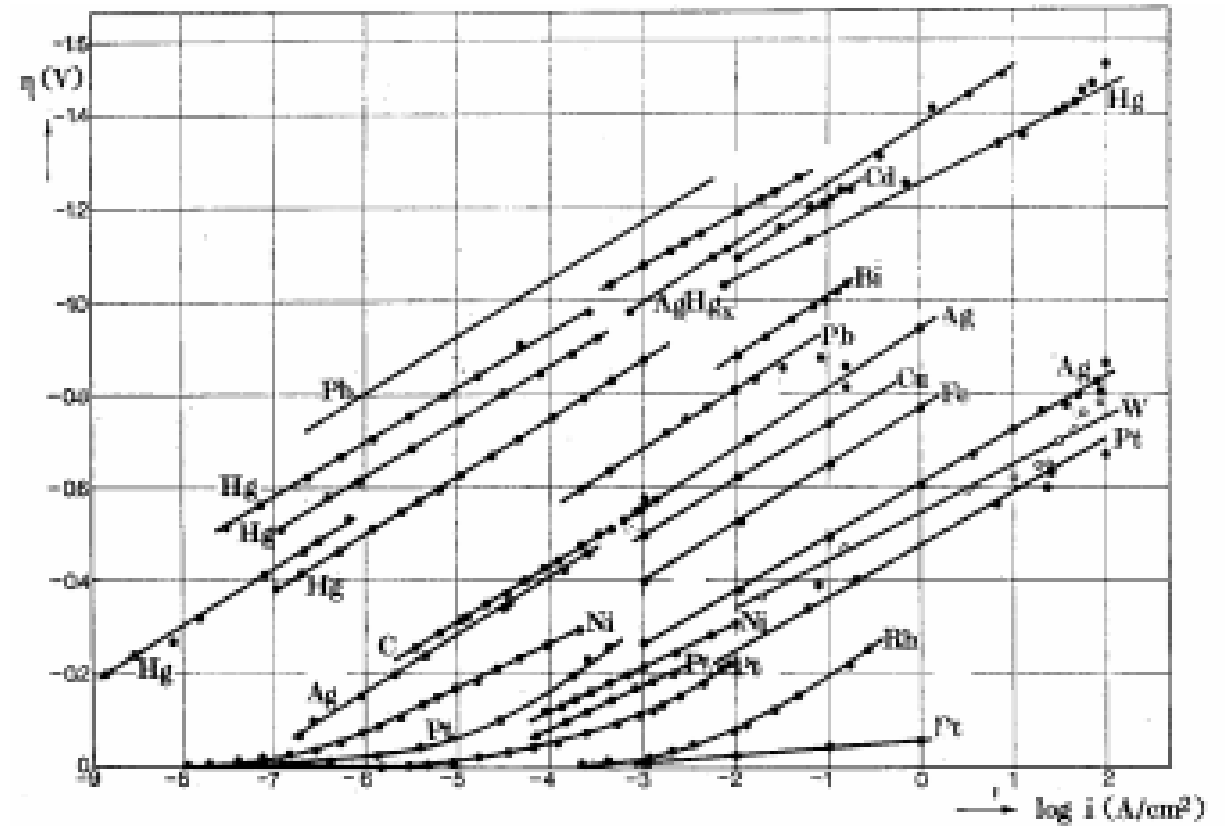
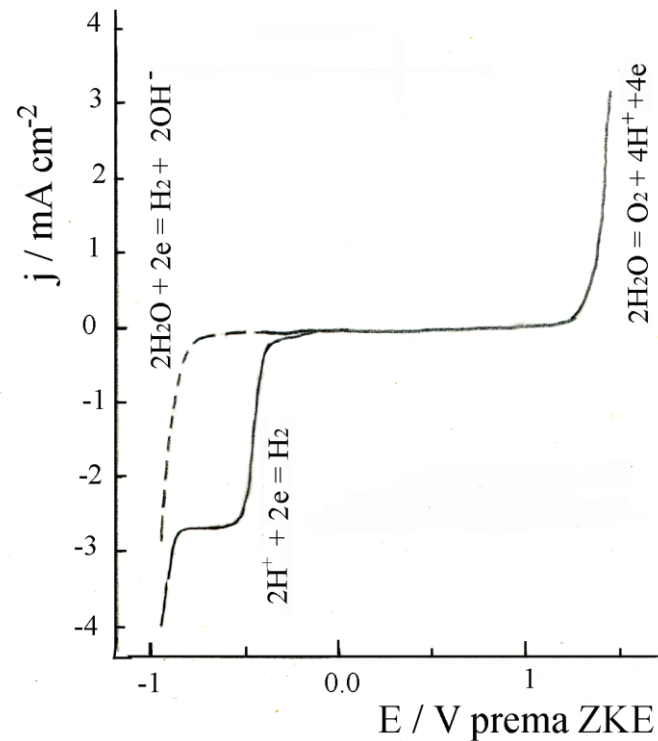
Adsorbovani atomi vodonika se uklanjaju uz nastanak molekula gasa po jednom od sledećih reakcionih stupnjeva:



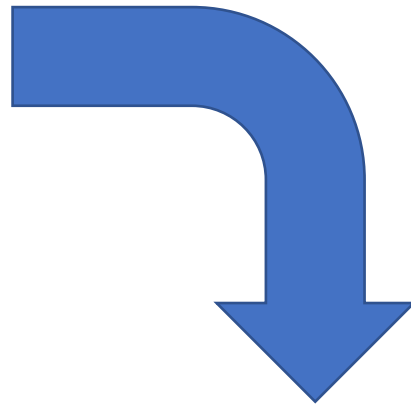
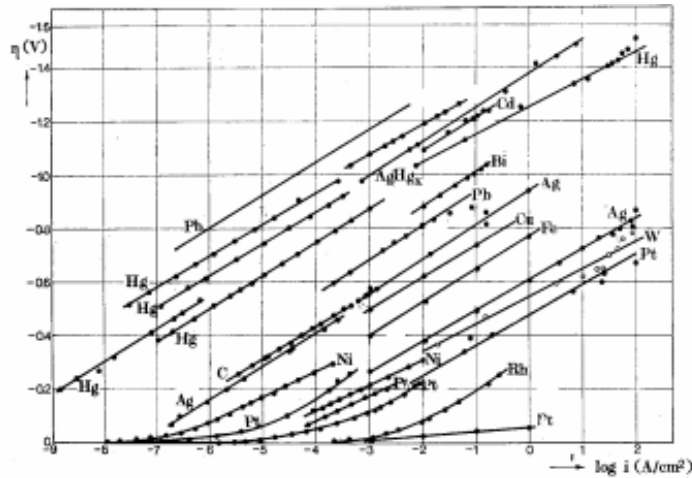
ili:



Elektrodne reakcije u kojima učestvuju adsorbovani intermedijeri - Kinetika elektrodne reakcije vodonične elektrode



Elektrodne reakcije u kojima učestvuju adsorbovani intermedijeri - Kinetika elektrodne reakcije vodonične elektrode



	Pt	Pd	Fe	Ni	Cd	Zn	Hg
$j_0, \text{ A/cm}^2$	$10^{-3} - 10^{-4}$		$10^{-4} - 10^{-8}$			$10^{-12} - 10^{-14}$	
$b_c, \text{ mV}$	30 - 120	30	120	120	120	120	114

Elektrodne reakcije u kojima učestvuju adsorbovani intermedijeri - Kinetika elektrodne reakcije vodonične elektrode

I. Reakcija Folmera kao spori stupanj

$$j_k = Fk_1 C_{H^+} (1 - \theta) e^{\frac{-(1-\beta)FE}{RT}}$$

Pokrivenost površine je jako mala

Konstantna koncentracija H+

$$\ln j = \ln Fk_1 + \ln C_{H^+} - \frac{(1-\beta)FE}{RT} \quad \longrightarrow \quad E = const. - \frac{2,3RT}{(1-\beta)F} \log j$$

Red reakcije po H+?

$$E = const - 0,12 \log j$$

Elektrodne reakcije u kojima učestvuju adsorbovani intermedijeri - **Kinetika elektrodne reakcije vodonične elektrode**

II. Reakcija Tafela kao spori stupanj

$$k_1 C_{H^+} (1 - \theta) e^{\frac{-(1-\beta)FE}{RT}} = k_2 \theta e^{\frac{\beta FE}{RT}} \quad \text{Folmer u ravnoteži}$$

$$\frac{\theta}{1 - \theta} = K C_{H^+} e^{-\frac{FE}{RT}} \quad \text{Gibsova adsorpciona izoterma}$$

Elektrodne reakcije u kojima učestvuju adsorbovani intermedijeri - **Kinetika elektrodne reakcije vodonične elektrode**

II. Reakcija Tafela kao spori stupanj

$$\frac{\theta}{1-\theta} = KC_{H^+} e^{-\frac{FE}{RT}}$$

Gibsova adsorpciona izoterma

Mala pokrivenost (kada?)

Pokrivenost bliska jedinici (kada?)

$$\theta \approx KC_{H^+} e^{-\frac{FE}{RT}}$$

Elektrodne reakcije u kojima učestvuju adsorbovani intermedijeri - Kinetika elektrodne reakcije vodonične elektrode

II. Reakcija Tafela kao spori stupanj

Mala pokrivenost (kada?)

$$\theta \approx KC_{H^+} e^{-\frac{FE}{RT}}$$

$$j = 2Fv_3 = 2Fk_3\theta^2 = \underbrace{2Fk_3K^2}_{K'} C_{H^+}^2 \cdot e^{\frac{-2FE}{RT}}$$

Red reakcije po H+?

$$E = \frac{2,3RT}{2F} \log K' - \frac{2,3RT}{F} pH - \frac{2,3RT}{2F} \log j$$

$$E = const. - 0,03 \cdot \log j$$

Elektrodne reakcije u kojima učestvuju adsorbovani intermedijeri - **Kinetika elektrodne reakcije vodonične elektrode**

II. Reakcija Tafela kao spori stupanj

Pokrivenost bliska jedinici (kada?)

$$j = 2Fv_3$$

$$\frac{dE}{d \log j} = \infty$$

Granična reakciona struja

Red reakcije po H+??????

Elektrodne reakcije u kojima učestvuju adsorbovani intermedijeri - Kinetika elektrodne reakcije vodonične elektrode

III. Reakcija Hejrovskog kao spori stupanj

$$j_c = 2Fk_5 C_{H^+} \theta e^{\frac{-(1-\beta)FE}{RT}}$$

a) θ malo (blizu, ali ne i 0)

b) $\theta \cong 1$

$$\theta \approx KC_{H^+} e^{\frac{FE}{RT}}$$

$$j_c = 2Fk_5 C_{H^+} e^{\frac{-(1-\beta)FE}{RT}}$$

$$j_c = 2Fk_5 KC_{H^+}^2 e^{\frac{-(2-\beta)FE}{RT}}$$

$$\frac{dE}{d \log j} = -\frac{2,3RT}{(1-\beta)F}$$

$$\frac{dE}{d \log j} = -\frac{2,3RT}{(2-\beta)F}$$

-0,04 V Tafelov nabib

-0,120 V Tafelov nabib

A red reakcije po H+ je...?

A red reakcije po H+ je...?

Za vežbu

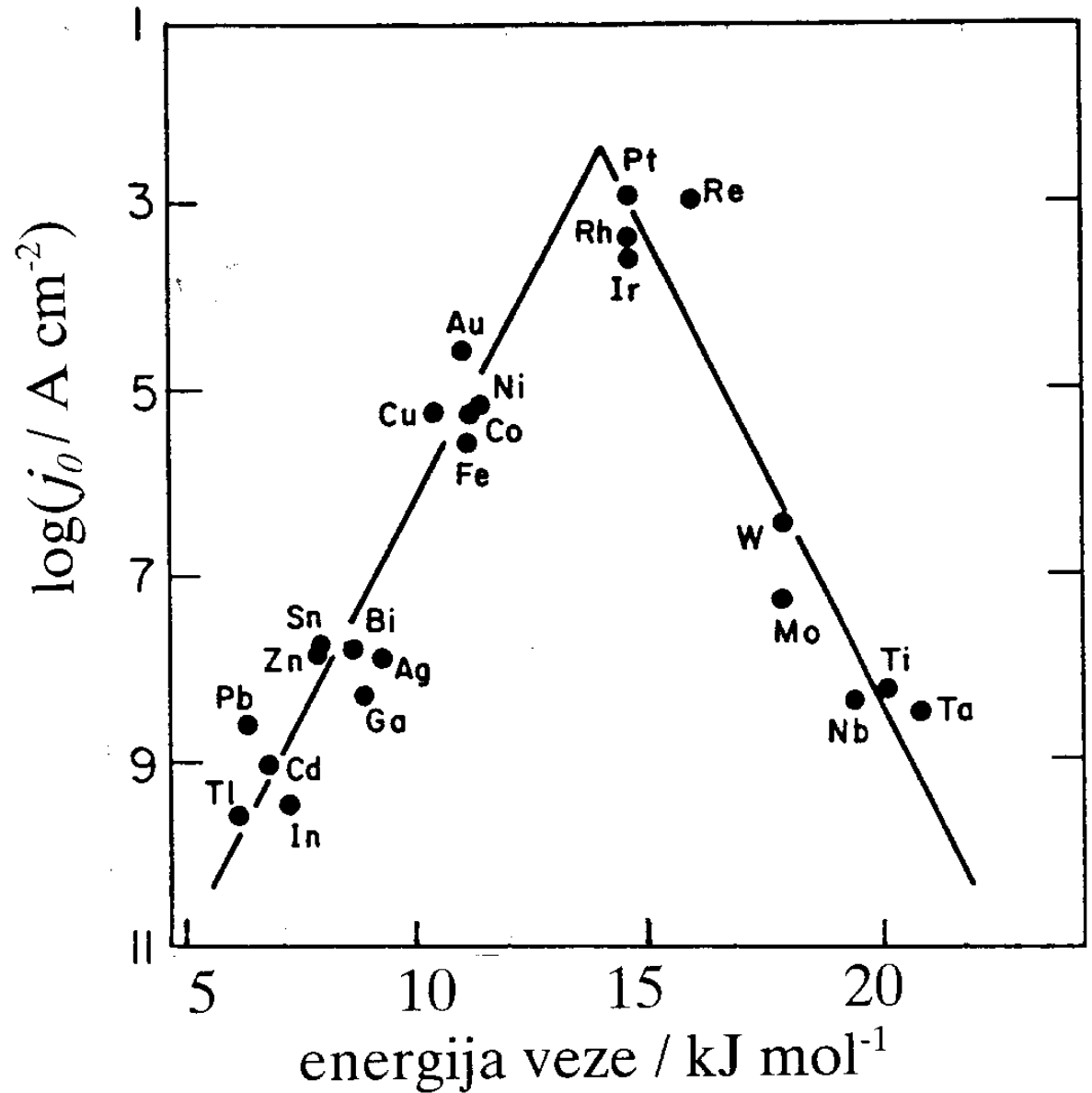
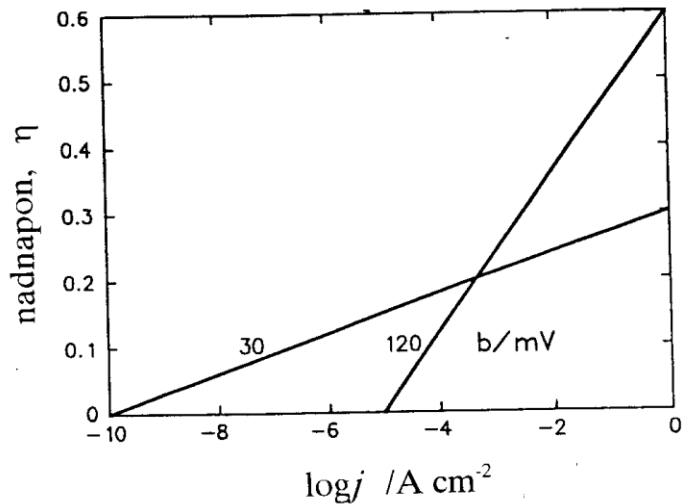
	Folmer		Tafel		Hejrovski	
	Mala pokrivenost	Velika pokrivenost	Mala pokrivenost	Velika pokrivenost	Mala pokrivenost	Velika pokrivenost
Tafelov nagib						
Red reakcije po H ⁺						

Elektrokataliza

Šta je katalitički efekat?

Šta je elektrokatalitički efekat?

Kako poredimo različite elektrokatalizatore?



Kao i u životu, u elektrokatalizi je bitno da sve bude balansirano!!!!