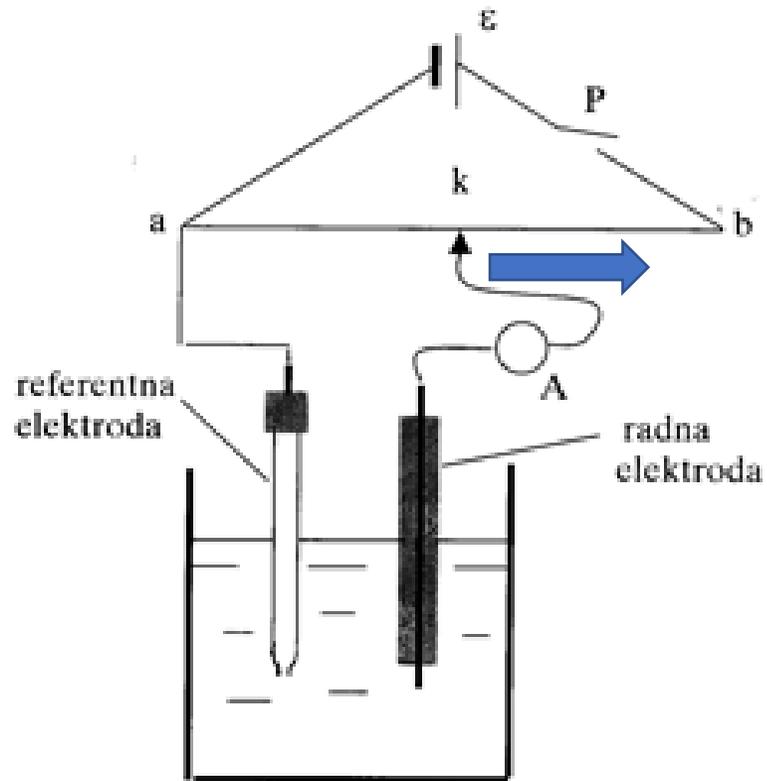


Neravnotežni elektrodni procesi, osnovni pojmovi

Predavanje 17, 28.04.2021.

Udžbenik: S. Mentus, Elektrohemija, 2008, strane 186-192

Polarizacija elektrode



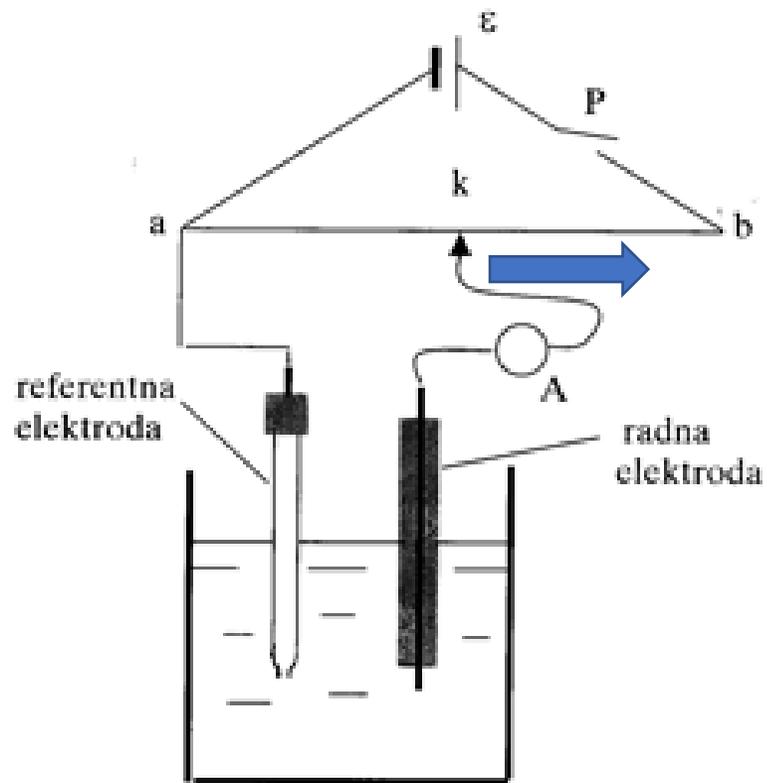
$$U_{I=0} = \varepsilon = E_r - E_{ref} \quad \text{Položaj klizača (k)}$$

$$(E_{ref})_{I=0} = (E_{ref})_{I>0} = E_{ref}^*$$

$$U_{I>0} = E - E_{ref} + IR \quad \longrightarrow \quad \text{Pomeren klizač}$$

Pad potencijala kroz elektrolit

Polarizacija elektrode



$$U_{I=0} = \varepsilon = E_r - E_{ref} \quad \text{Položaj klizača (k)}$$

(-)

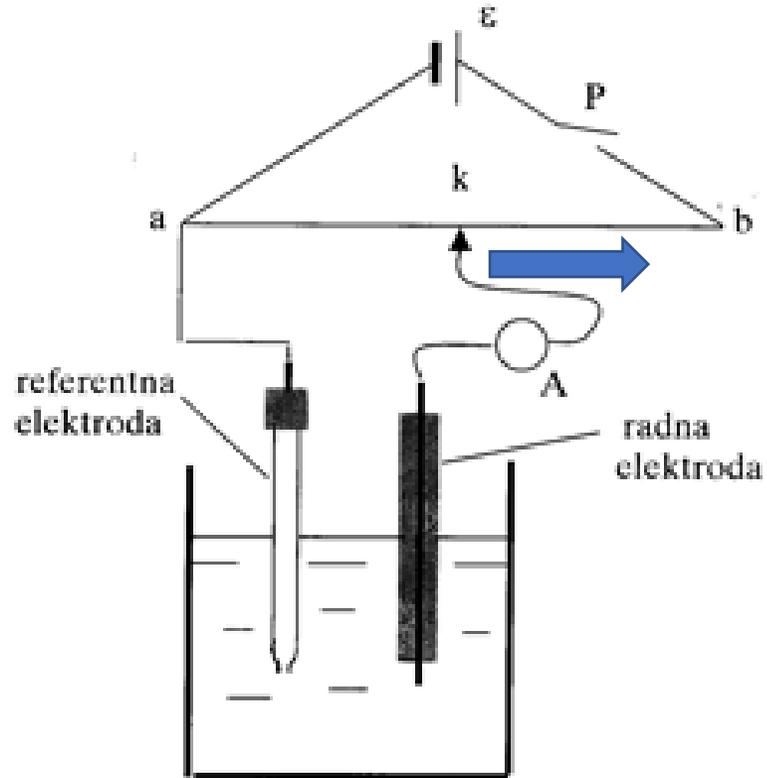
$$U_{I>0} - U_{I=0} = E - E_r + IR$$

$$\eta = E - E_r$$

Pad potencijala kroz elektrolit

Polarizacija elektrode

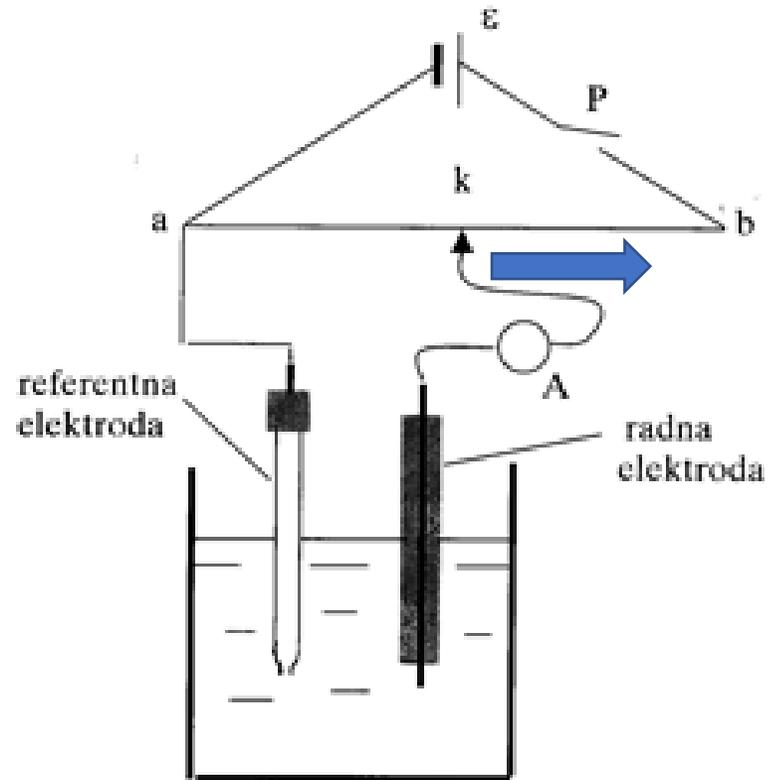
$$\eta = E - E_r$$



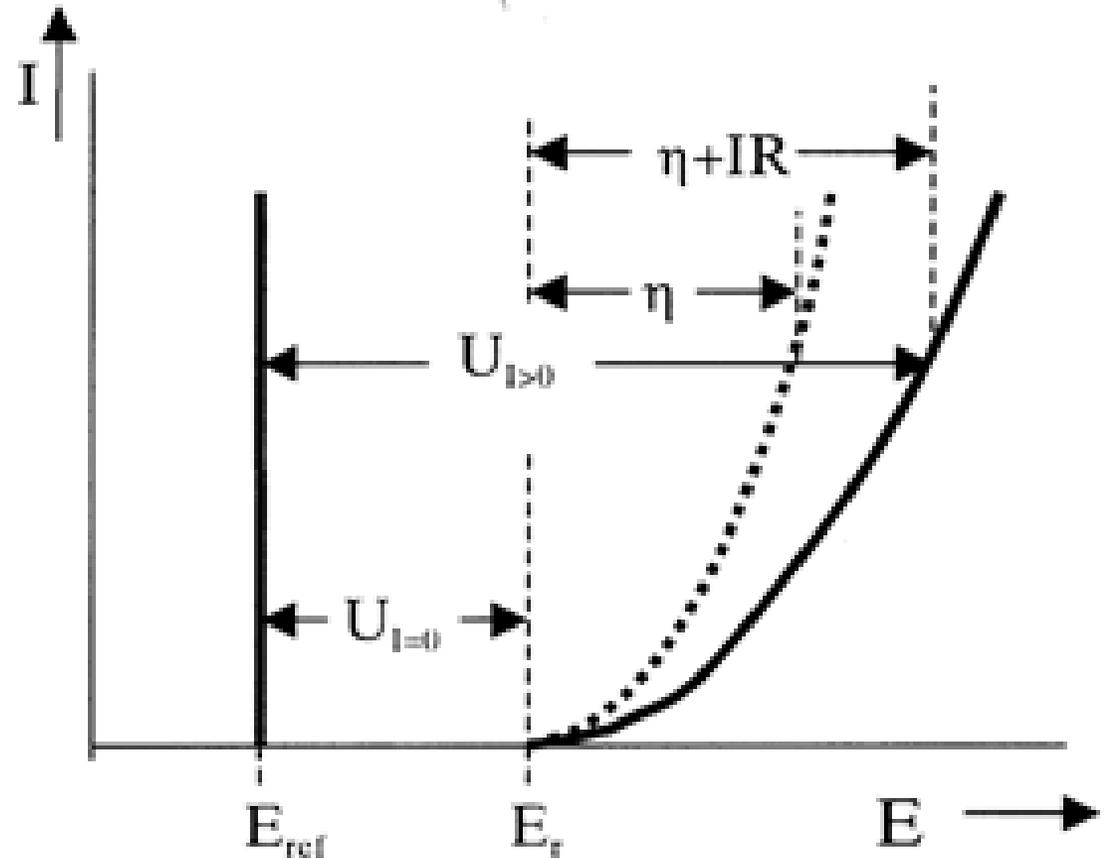
Otklanjanje potencijala elektrode od ravnotežne vrednosti – **POLARIZACIJA**

Reakcije koje se pokreću – **REAKCIJE DEPOLARIZACIJE**

Polarizacija elektrode



$$\eta = E - E_r$$



Ćelija je elektrolitička ćelija

Nadnapon i (de)polarizacija

Ako je $E < E_r$ elektroda je negativno polarizovana

Ako je negativno polarizovana ima višak elektrona

Ako ima višak elektrona oni moraju da odu negde

Ako moraju da odu negde može da ih prihvati O (oksidovana vrsta u elektrolitu)

Ako O prihvati elektron ona se redukuje

Negativan nadnapon = katodna polarizacija

$$\eta = E - E_r$$


Nadnapon i (de)polarizacija

$$\eta = E - E_r$$



Ako je $E > E_r$ elektroda je polarizovana

Ako je polarizovana ima elektrona

Ako ima elektrona oni moraju da

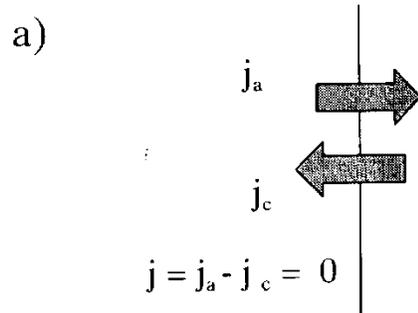
Ako moraju da može da ih
(..... vrsta u elektrolitu)

Ako elektron ona se

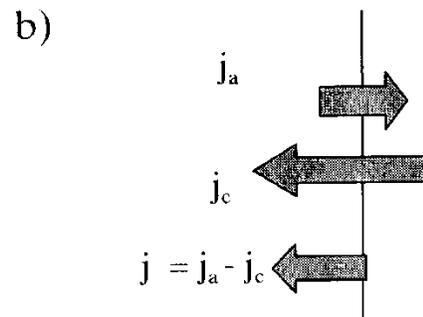
Pozitivan nadnapon = anodna polarizacija

Brzina elektrodnog procesa

- (kada smo razmatrali Faradejeve zaključili smo da je brzina elektrodne reakcije srazmerna jačini struje, a po jedinici površine gustini struje)



$$v \left(\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \text{s}^{-1} \right) = \frac{j}{nF} \left(\frac{\frac{\text{C}}{\text{m}^2 \text{s}}}{\frac{\text{C}}{\text{mol}}} \right) = \left(\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \text{s}^{-1} \right)$$



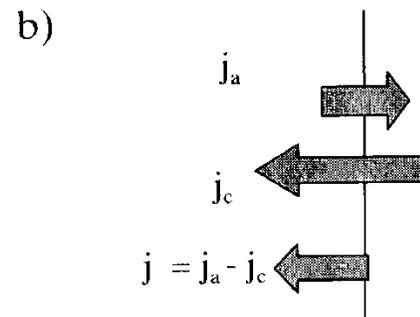
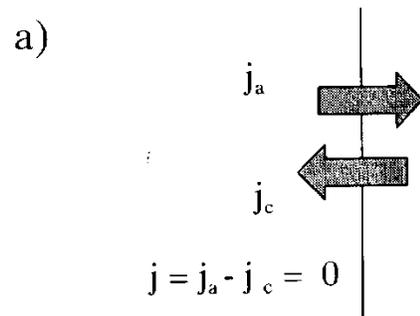
$$v = v_a - v_c = \frac{j_a}{nF} - \frac{j_c}{nF}$$

pozitivna negativna

Brzina elektrodnog procesa

$$v = v_a - v_c = \frac{j_a}{nF} - \frac{j_c}{nF}$$

↑ pozitivna ↑ negativna



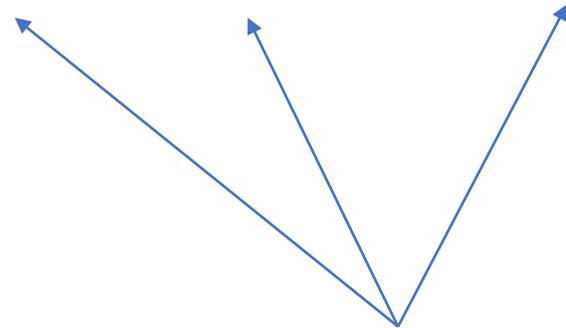
$$V = k_a C_R - k_{c,1} C_e^n C_O \text{ Konstantno za metale}$$

$$V = k_a C_R - k_c C_O$$

$$j = nFk_a C_R - nFk_c C_O$$

Brzina elektrodnog procesa

$$j = nFk_a C_R - nFk_c C_O$$



Zavisi od potencijala elektrode tj nadnapona

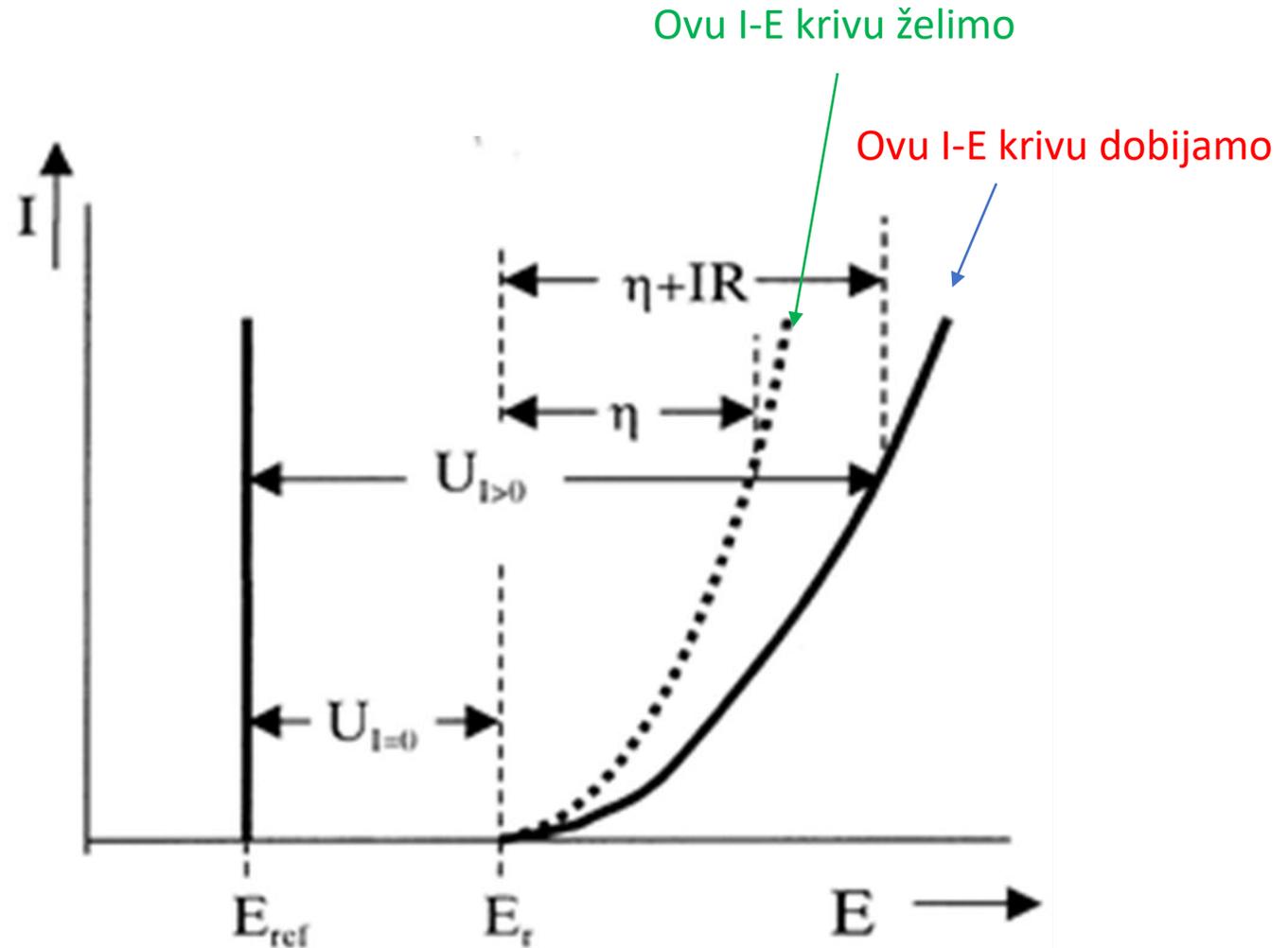
Odrediti zavisnost j od nadnapona (potencijala elektrode) = **ispitati brzinu elektrodne reakcije**

Osnovni podatak u elektrodnoj kinetici je I-E kriva

Brzina elektrodnog procesa

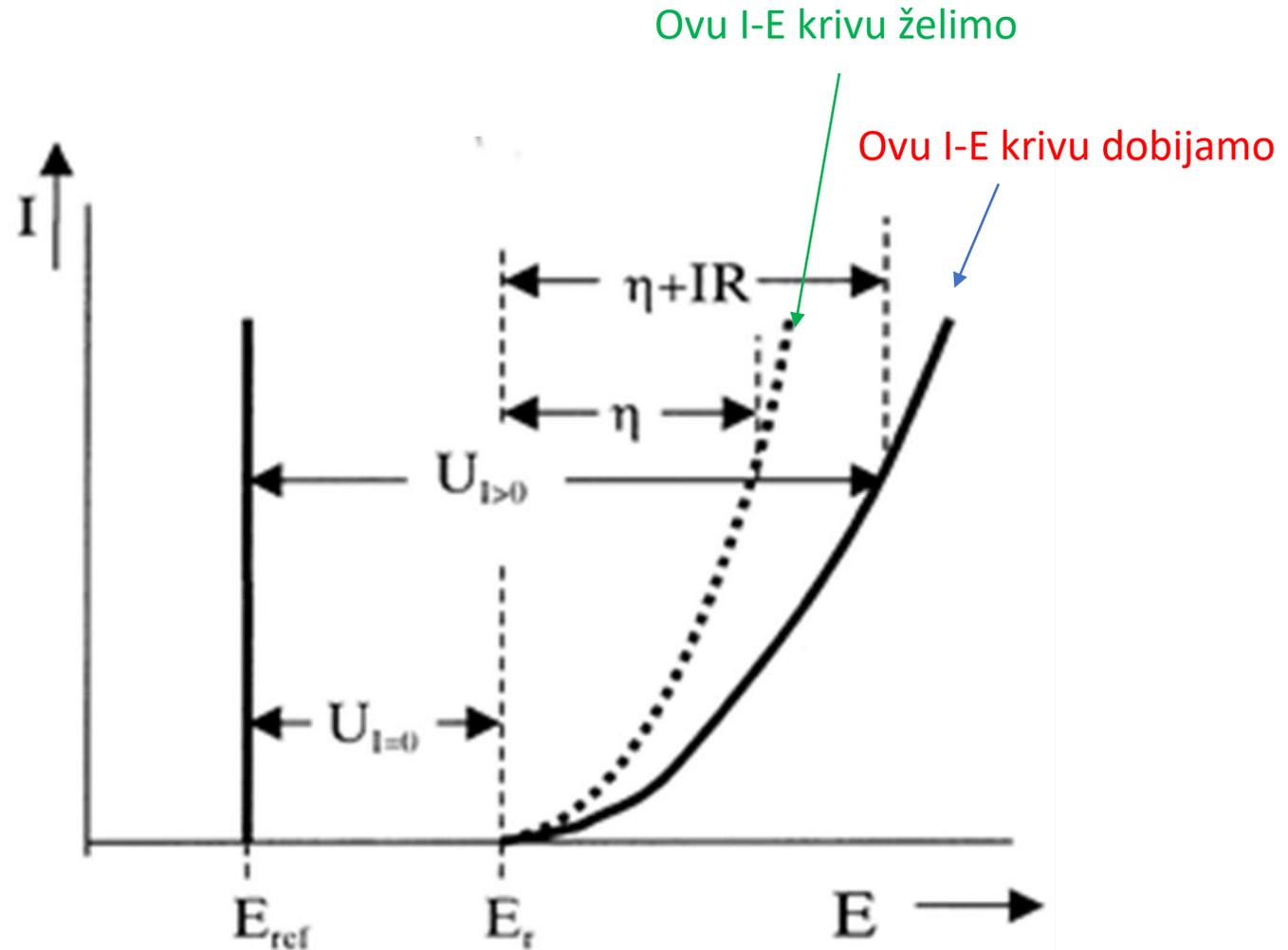
Osnovni podatak u elektrodnoj kinetici je I-E kriva

Razmotrimo dvoelektrodni sistem

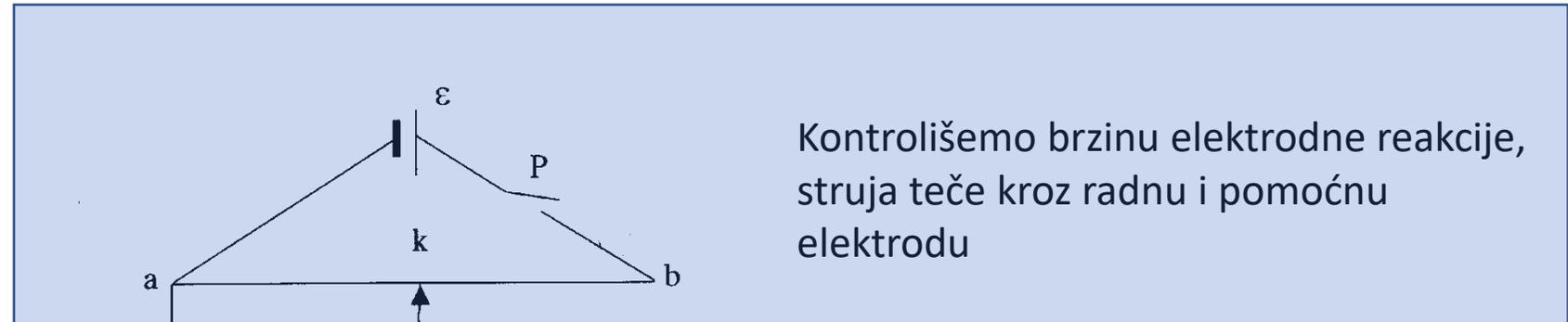


Brzina elektrodnog procesa

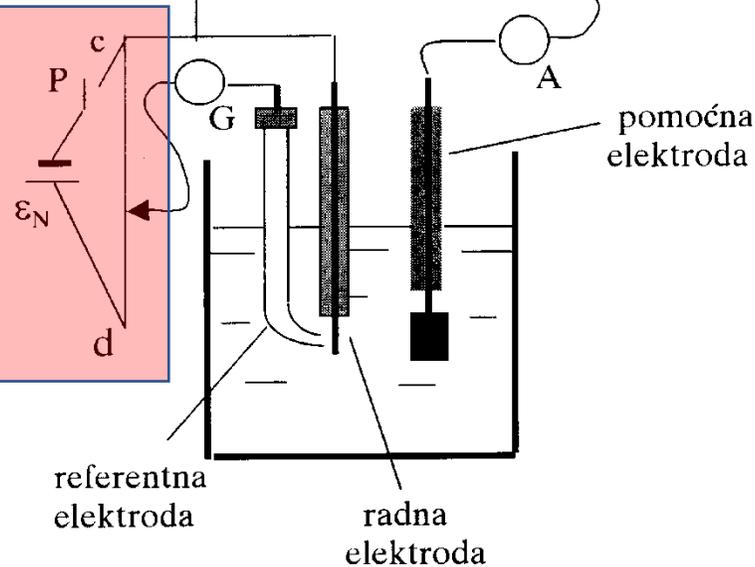
U dvoelektrodnom sistemu nije moguće eliminisati IR pad, a on nije karakteristika elektrodnog procesa!!!!



Troelektrodni sistem za elektrokinetička merenja

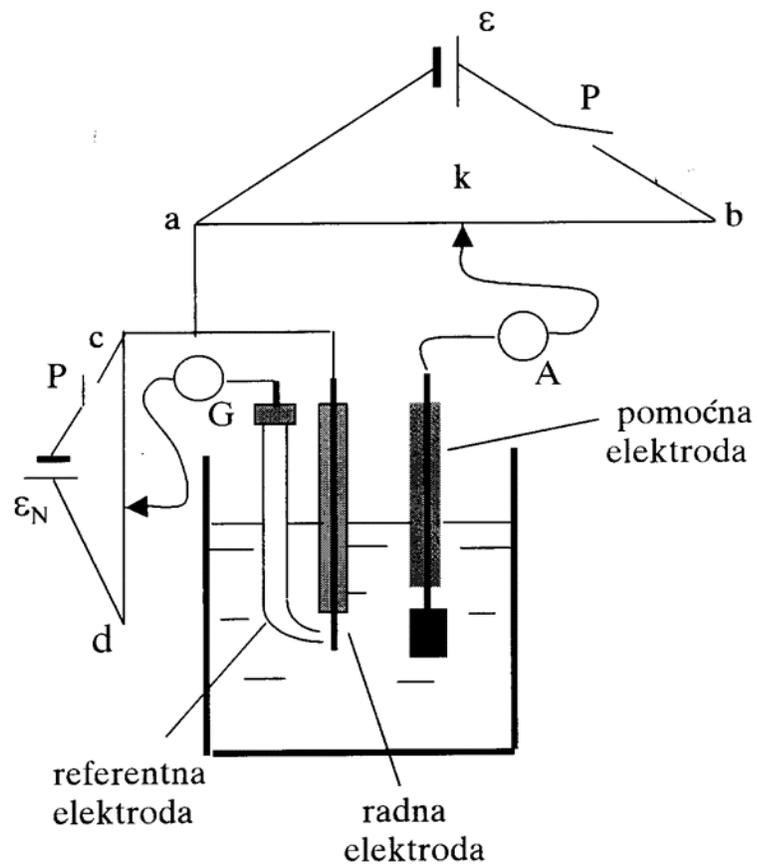


Merimo potencijal radne elektrode u odnosu na referentnu koja radi u bezstrujnom režimu



$$I = f(E)$$

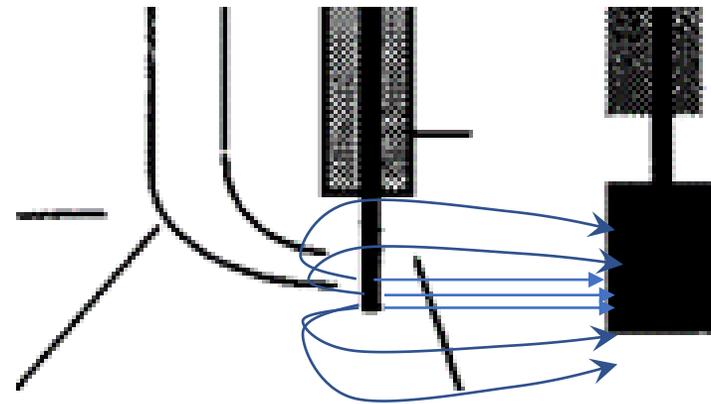
Troelektrodni sistem za elektrokinetička merenja



$$(E_{ref})_{I=0} = (E_{ref})_{I>0} = E_{ref}^*$$



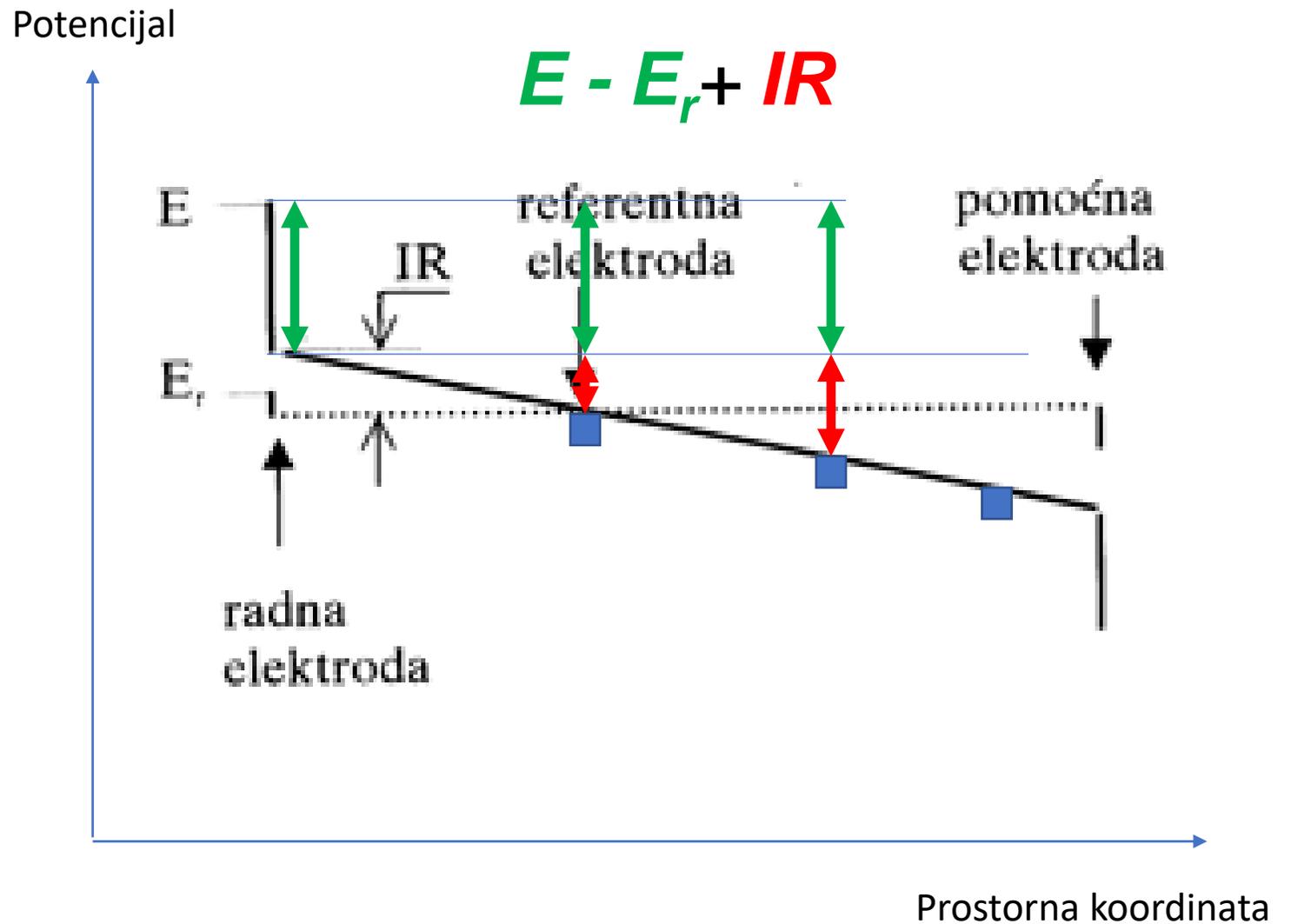
Da li smo u potpunosti uklonili IR pad?



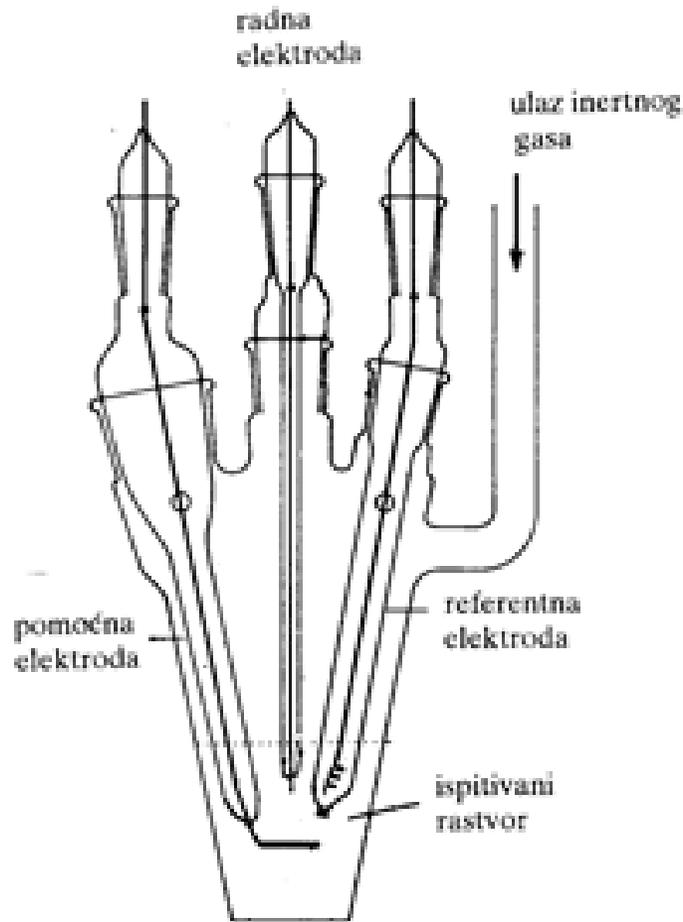
Linije električnog polja nisu paralelne, pad potencijala u elektrolitu

Troelektrodni sistem za elektrokinetička merenja

- Rešenje – fizički približiti referentnu elektrodo radnoj elektrodi
- Luginova kapilara
- Koliko blizu – tako da ne ometa tok elektroaktivne vrste



Troelektrodni sistem za elektrokinetička merenja



- **Osnovni elektrolit**

- 1. Obezbeđuje konstantnu električnu provodljivost ispitivanog rastvora, nezavisnu od brzine elektrodnih procesa, i umanjuje grešku IR kod merenja nadnapona
- 2. Minimizira transportne brojeve elektroaktivnih vrsta i tako preuzima potpuno migracionu struju kroz ćeliju, zbog čega se elektroaktivne vrste kreću isključivo difuzijom (videti odeljak 2.3.2.5);
- 3. Obezbeđuje da je jonska jačina rastvora konstantna, zbog čega su koeficijenti aktivnosti elektroaktivnih vrsta, kao i difuzioni koeficijenti, nezavisni od koncentracije (videti odeljak 2.2.2.3);
- 4. Obezbeđuje da se dvojni električni sloj granice metal/elektrolit ponaša po modelu Helmholtza, tako da je ukupan pad potencijala između metala i elektrolita skoncentrisan unutar kompaktnog dela dvojnog električnog sloja (videti odeljke 4.3.1-4.3.3).

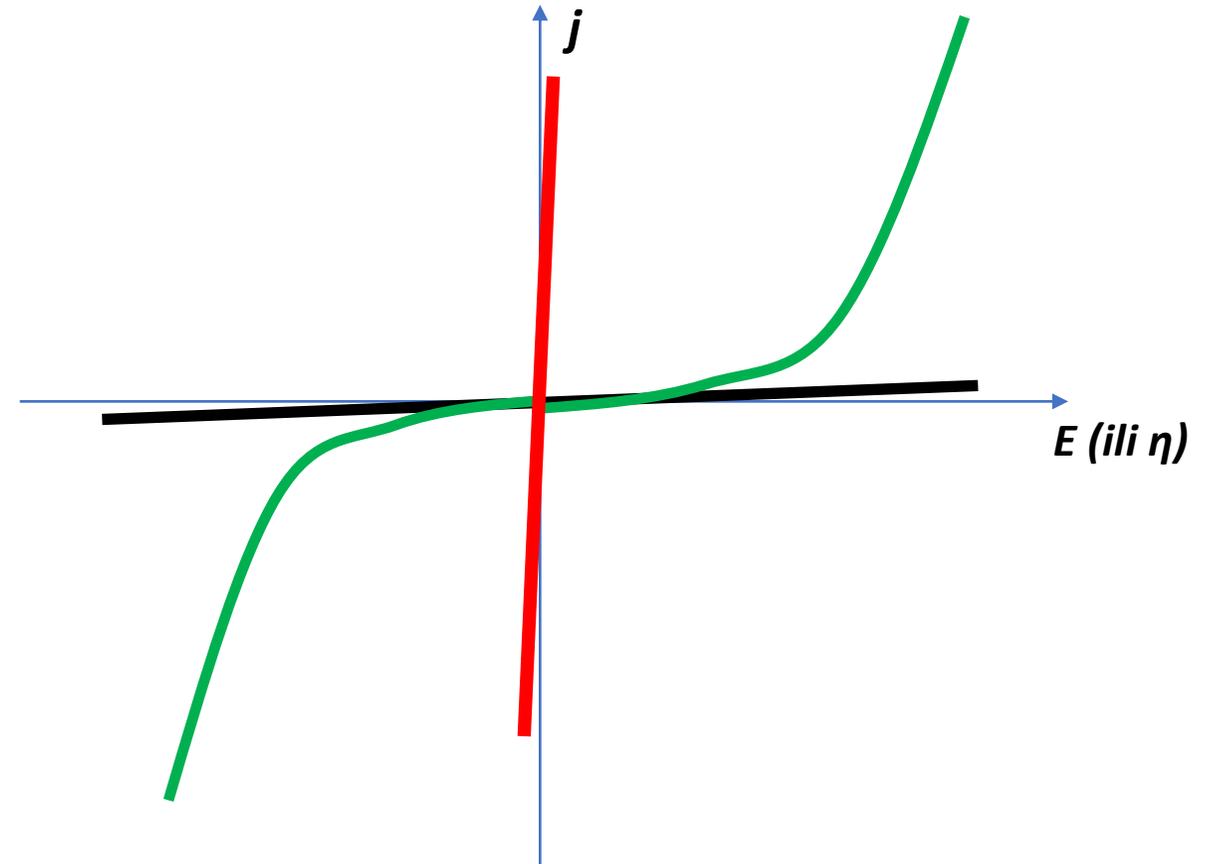
+ uklanjanje kiseonika iz elektrolita

Priroda sporog stupnja elektrodnog procesa

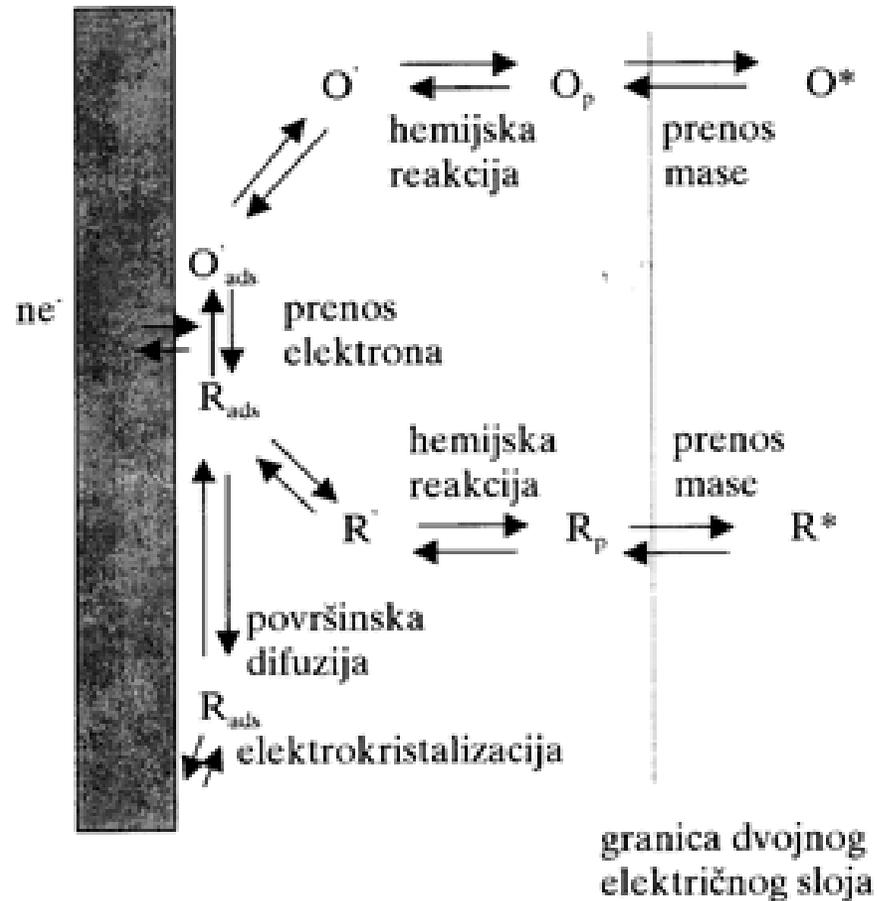
Blokirajuća elektroda

Polarizabilna/ireverzibilna elektroda

Reverzibilna/nepolarizabilna elektroda



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**