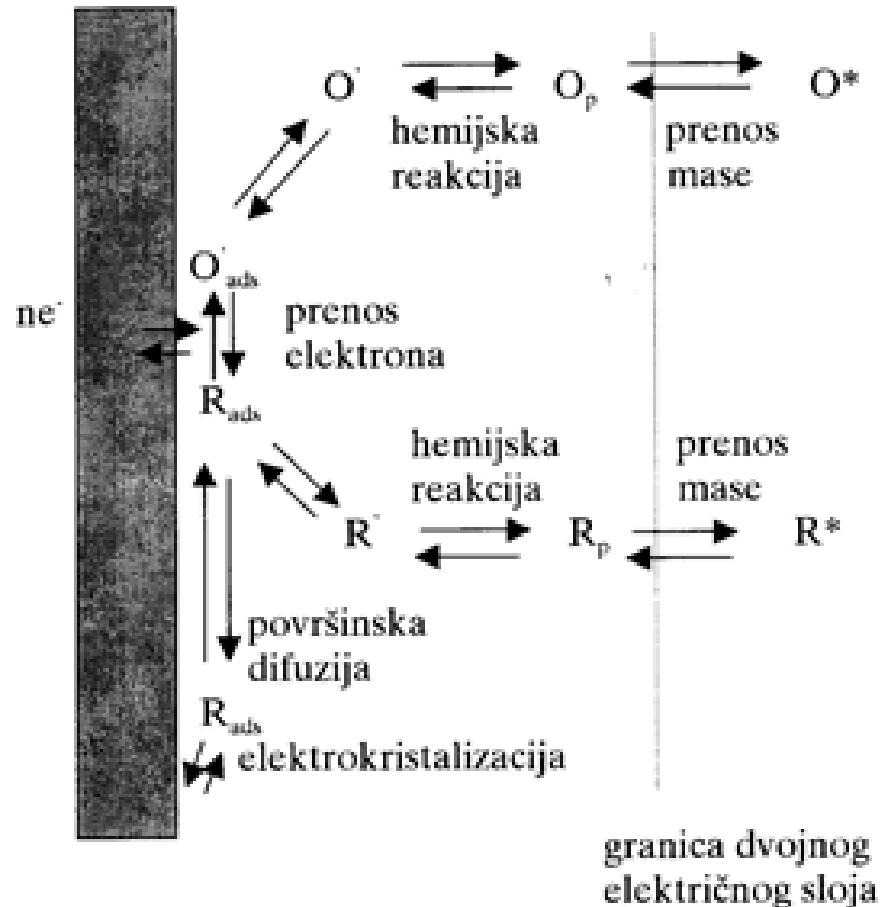


# Jednostavni elektrodni procesi spora razmena elektrona

Predavanje 18, 05.05.2021.

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

# Priroda sporog stupnja elektrodnog procesa

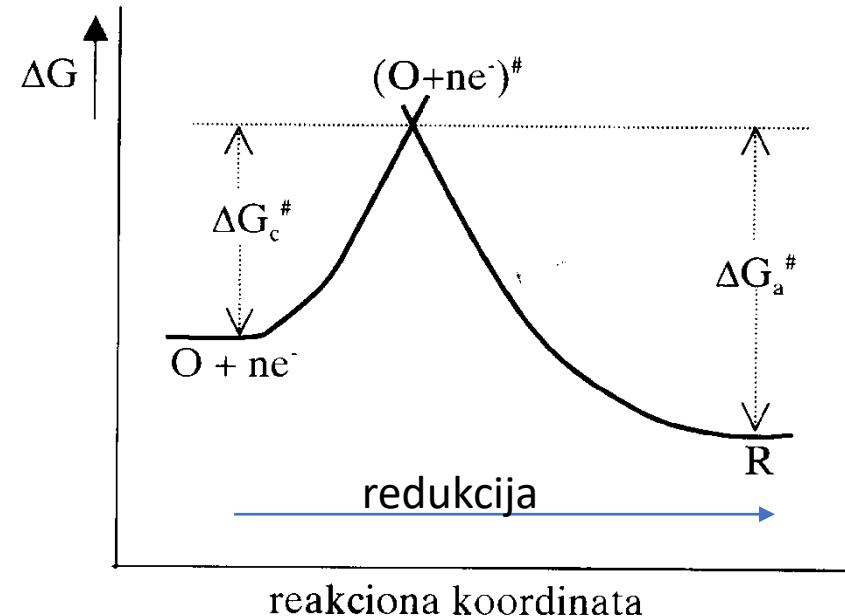


- **Jednostavni elektrodni procesi određeni**
  - Jednovremenim prenosom elektrona
  - Prenosom mase
  - Kombinacijom ova dva
- **Složeni elektrodni procesi – spori stupanje je bilo šta drugo**

# 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  $C_R = C_R^*$
- $\text{Ag}^+ + e^- \leftrightarrow \text{Ag(Hg)}$



# Spora razmena elektrona (ireverzibilni proces)

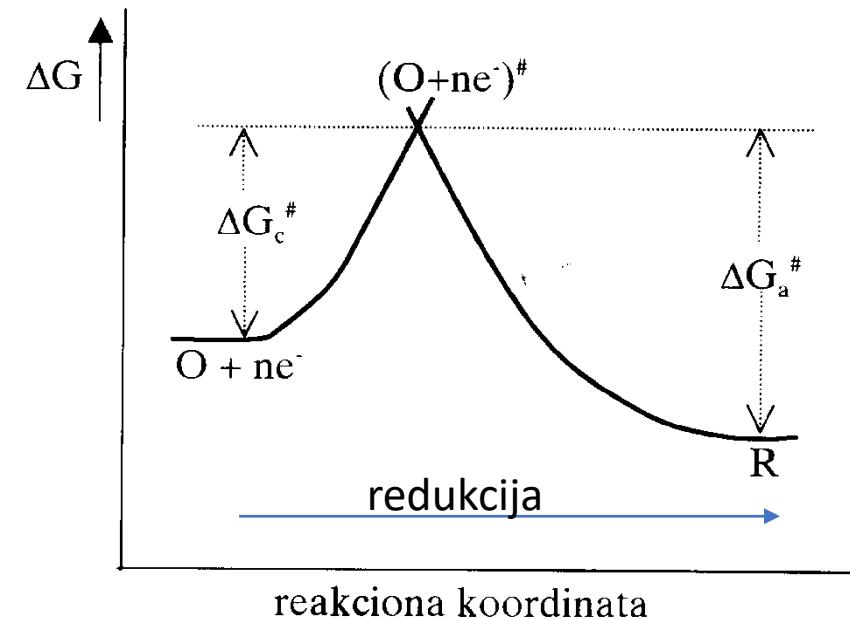
Smatraćemo da se ispitivanje radi u stacionarnim uslovima, tako da se koncentracioni gradijenti elektroaktivnih vrsta ne menjaju u vremenu, ovo važi za sve slučajeve koje ćemo obraditi

$$k_a = A e^{\frac{-\Delta G_a^\#}{RT}}$$

oksidacija

$$k_c = B e^{\frac{-\Delta G_c^\#}{RT}}$$

redukcija



# Spora razmena elektrona (ireverzibilni proces)

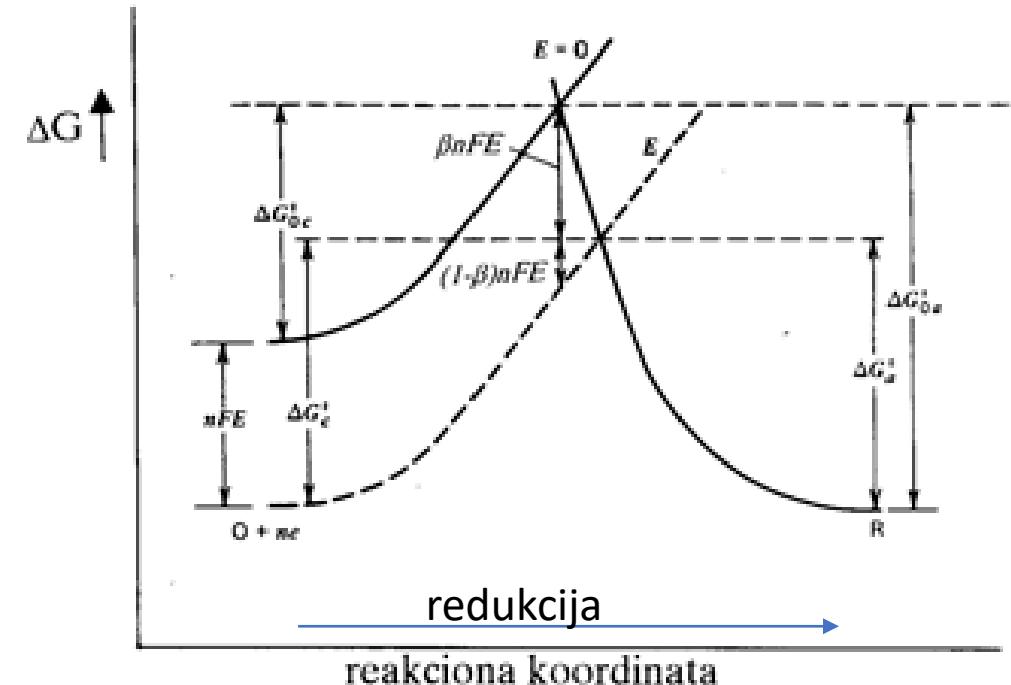
Smatraćemo da se ispitivanje radi u stacionarnim uslovima, tako da se koncentracioni gradijenti elektroaktivnih vrsta ne menjaju u vremenu, ovo važi za sve slučajeve koje ćemo obraditi

$$k_a = A e^{\frac{-\Delta G_a^\# + \beta nFE}{RT}}$$

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

$$k_c = B e^{\frac{-\Delta G_c^\# - (1-\beta)nFE}{RT}}$$

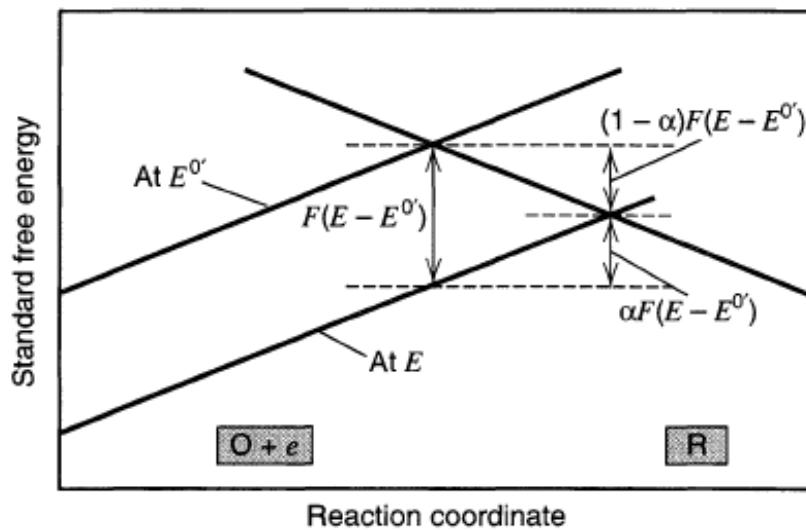
$$k_c' = k_c \cdot e^{\frac{-(1-\beta)nFE}{RT}}$$
 redukcija



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

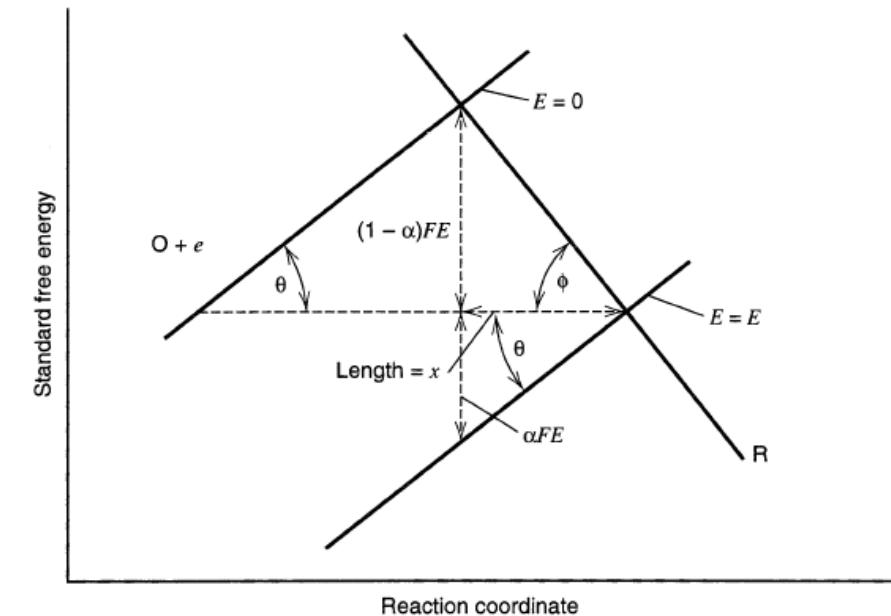
# Spora razmena elektrona (ireverzibilni proces)

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



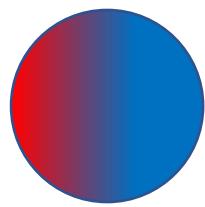
redukcija

Zamenite  $\alpha$  sa  $\beta!!!!$

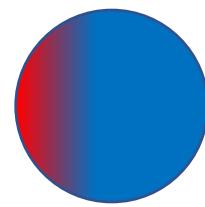
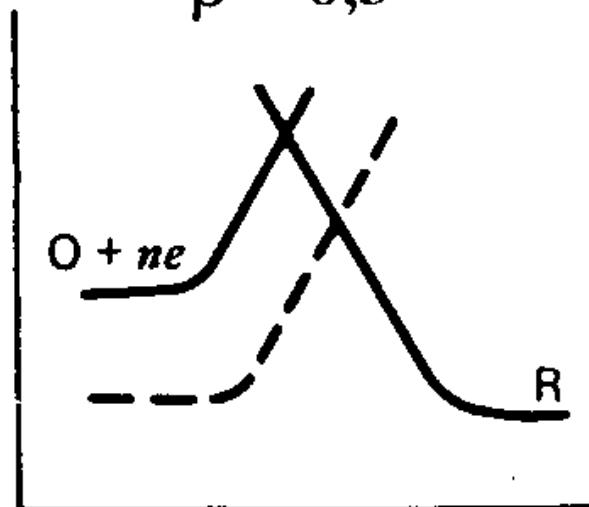


redukcija

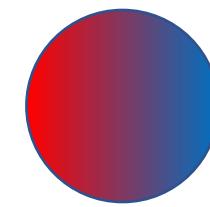
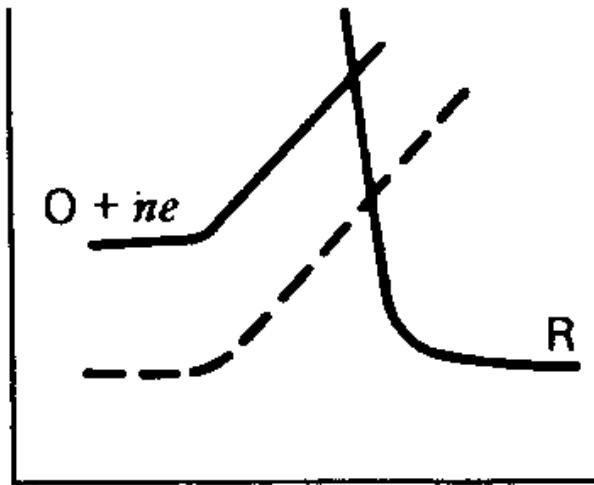
# Faktor simetrije ( $\beta$ ) uzima vrednosti oko 0,5



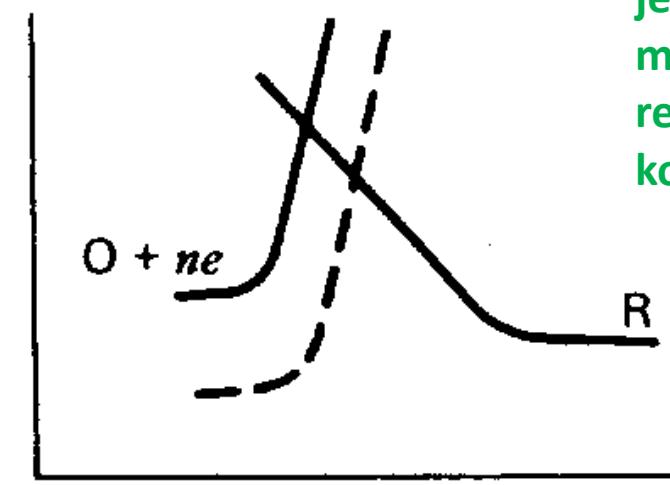
$$\beta = 0,5$$



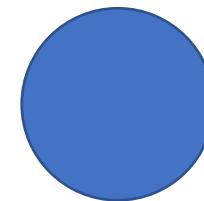
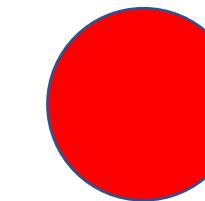
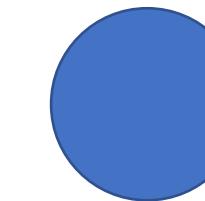
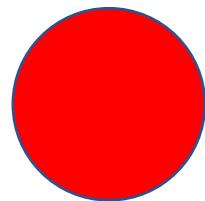
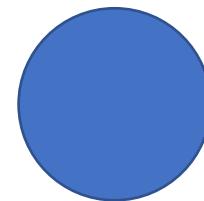
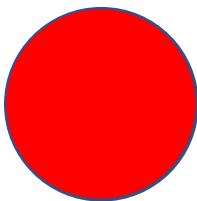
$$\beta > 0,5$$



$$\beta < 0,5$$

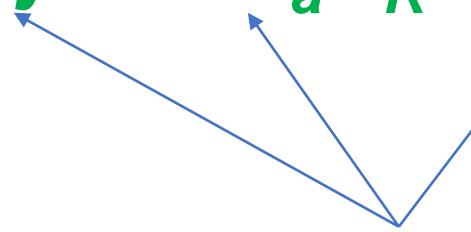


U kojim  
jedinicama se  
meri  
reakcionala  
koordinata?



# Spora razmena elektrona (ireverzibilni proces)

$$j = nFk_a C_R - nFk_c C_0$$

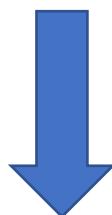


Zavisi od potencijala elektrode tj nadnanopa



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

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



$$j = nF \left( k'_a C_R \cdot e^{\frac{\beta nFE}{RT}} - k'_c C_0 \cdot e^{\frac{-(1-\beta)nFE}{RT}} \right)$$

# Spora razmena elektrona (ireverzibilni proces)

$$j = nF \left( k_a' C_R \cdot e^{\frac{\beta nFE}{RT}} - k_c' C_0 \cdot e^{\frac{-(1-\beta)nFE}{RT}} \right)$$



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



Gustina struje  
izmene

$$j_0 = nFk_a' C_R^* e^{\frac{\beta nFE_r}{RT}} = nFk_c' C_O^* e^{\frac{-(1-\beta)nFE_r}{RT}}$$

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)

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

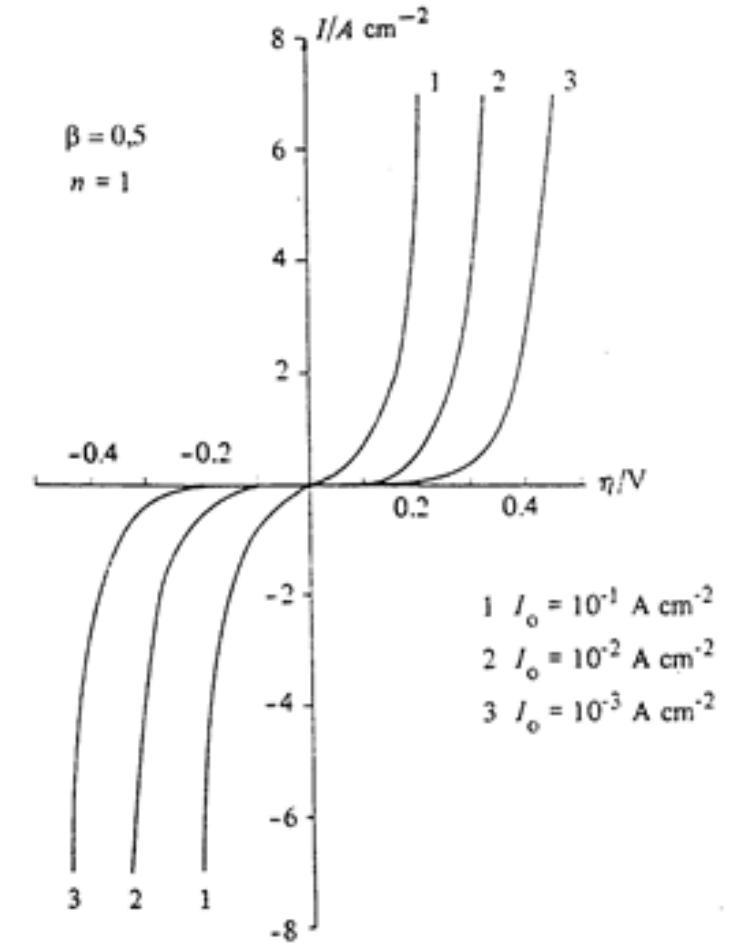
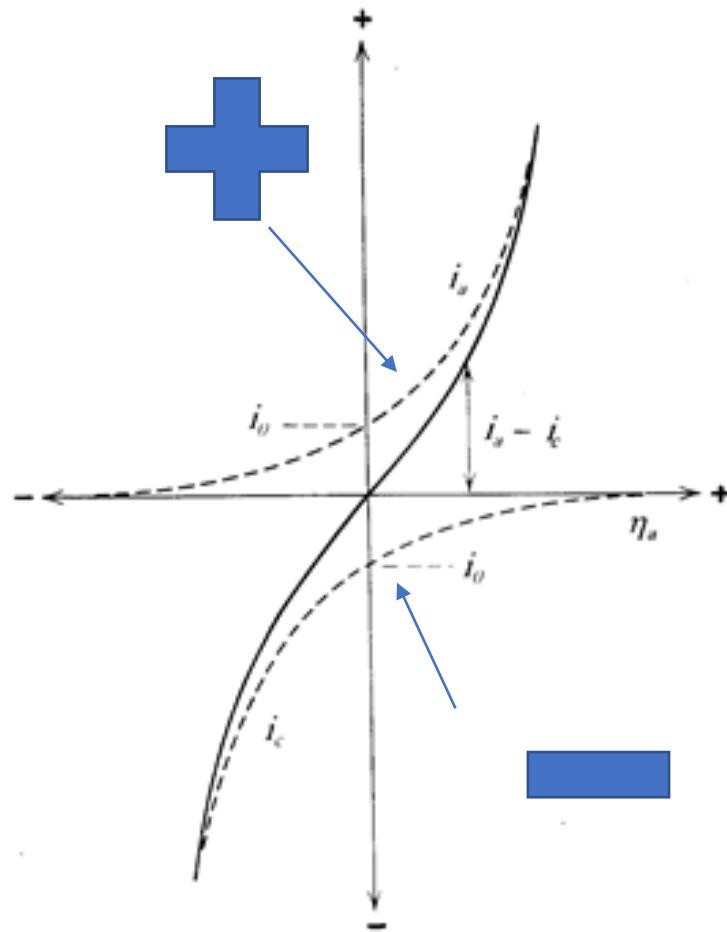
Butler-Volmerova jednačina



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



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



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

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



Razvoj eksponencijalnih članova u red

$$j = j_0 \frac{nF\eta}{RT}$$



$$\left(\frac{\eta}{j}\right)_{\eta=0} = (R_{ct})_{\eta=0} = \frac{RT}{nFj_0}$$

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

Manji otpor za prenos nanelektrisanja

**Veća gustina struje izmene!!!!!!**

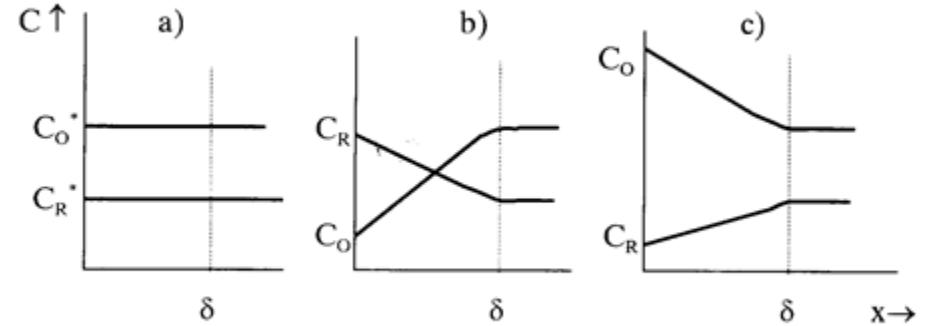
# Jednostavni elektrodni procesi 2

Predavanje 19, 05.05.2021.

**Udžbenik: S. Mentus, Elektrohemija, 2008, strane 196-210 (ne sve strane) + 213-214**

Jednačina stacionarne I-E krive kada su prenos elektrona i prenos mase (jednovremeno) spori stupnjevi

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



$$j = -nFD_O \frac{dC_O}{dx} \approx -nFD_O \frac{C_O^* - C_O}{\delta_O} \rightarrow j_{l,c} = -nFD_O \frac{C_O^*}{\delta_O}$$

$$j = nFD_R \frac{dC_R}{dx} \approx nFD_R \frac{C_R^* - C_R}{\delta_R} \rightarrow j_{l,a} = nFD_R \frac{C_R^*}{\delta_R}$$

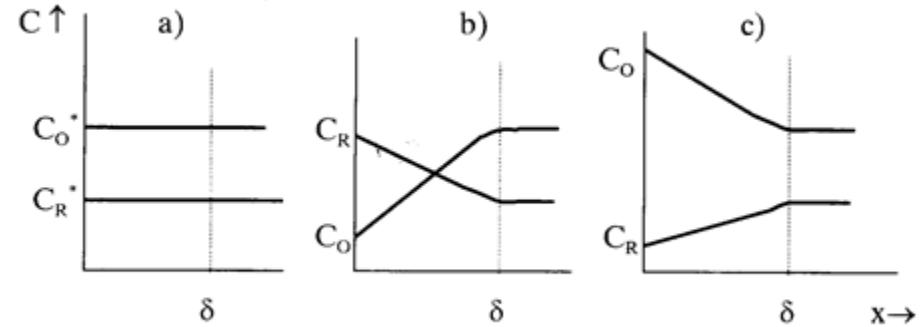
Ako je  $C_x 0$

Granična difuziona struja

Debljina difuzionog sloja

Jednačina stacionarne I-E krive kada su prenos elektrona i prenos mase (jednovremeno) spori stupnjevi

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

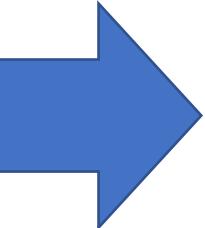


$$j = -nFD_o \frac{dC_o}{dx} \approx -nFD_o \frac{C_o^* - C_o}{\delta_o} \quad + \quad j_{l,c} = -nFD_o \frac{C_o^*}{\delta_o} \quad \rightarrow \quad \frac{C_o}{C_o^*} = 1 - \frac{j}{j_{l,c}}$$

$$j = nFD_R \frac{dC_R}{dx} \approx nFD_R \frac{C_R^* - C_R}{\delta_R} \quad + \quad j_{l,a} = nFD_R \frac{C_R^*}{\delta_R} \quad \rightarrow \quad \frac{C_R}{C_R^*} = 1 - \frac{j}{j_{l,a}}$$

Jednačina stacionarne I-E krive kada su prenos elektrona i prenos mase (jednovremeno) spori stupnjevi

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



$$\frac{C_R}{C_R^*} = 1 - \frac{j}{j_{l,a}}$$



$$\frac{C_O}{C_O^*} = 1 - \frac{j}{j_{l,c}}$$

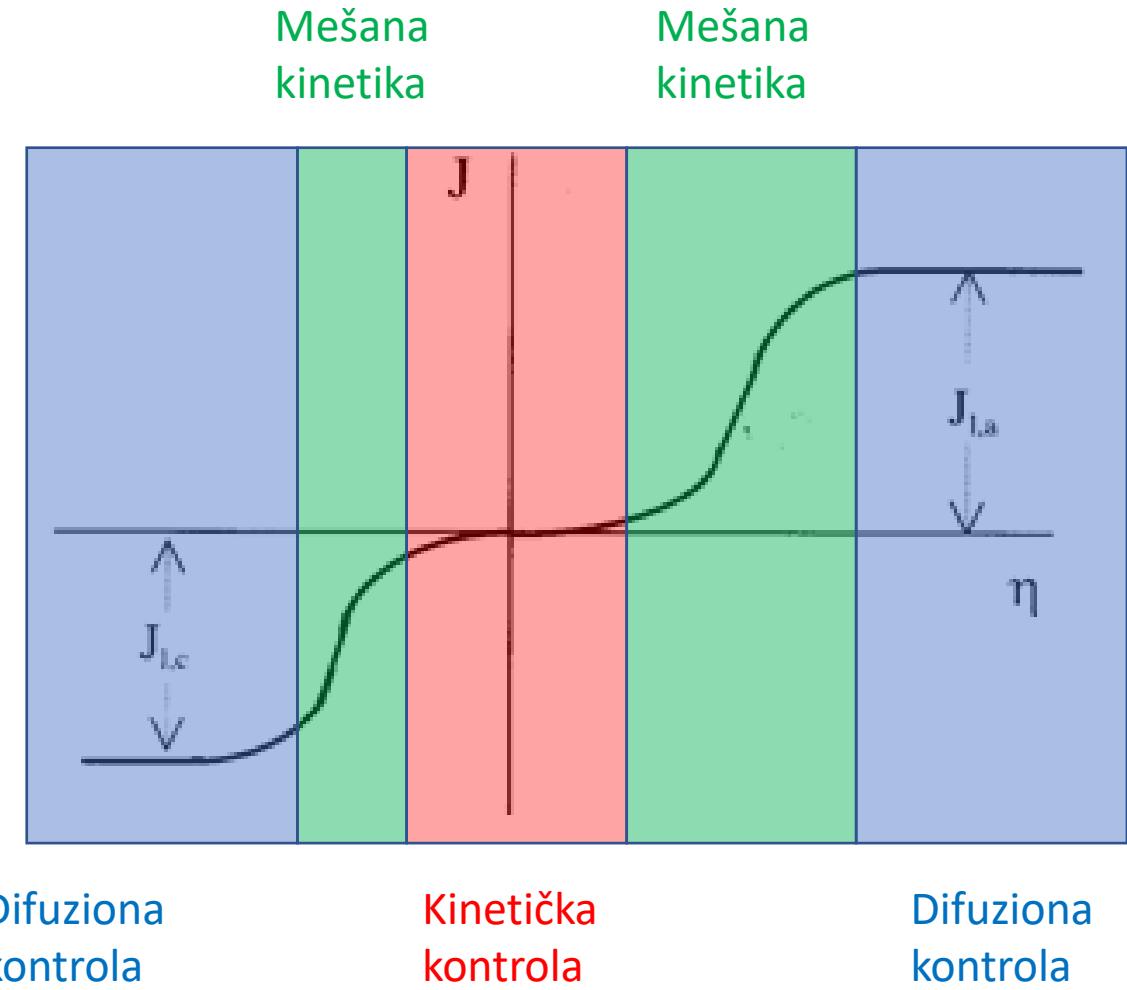
$$j = j_0 \left[ \left( 1 - \frac{j}{j_{l,a}} \right) e^{\frac{\beta n F \eta}{RT}} - \left( 1 - \frac{j}{j_{l,c}} \right) e^{-\frac{(1-\beta)n F \eta}{RT}} \right]$$

Stacionarna I-E krive  
**kvazireverzibilnog** redoks  
procesa

Jednačina stacionarne I-E krive kada su prenos elektrona i prenos mase (jednovremeno) spori stupnjevi

$$j = j_0 \left[ \left( 1 - \frac{j}{j_{l,a}} \right) e^{\frac{\beta nF\eta}{RT}} - \left( 1 - \frac{j}{j_{l,c}} \right) e^{\frac{-(1-\beta)nF\eta}{RT}} \right]$$

Stacionarna I-E krive  
**kvazireverzibilnog** redoks  
procesa



# Nagib stacionarne $I-E$ krive kvazireverzibilnog redoks procesa na ravnotežnom potencijalu

$$\frac{j}{j_0} = \frac{j}{j_{I,c}} - \frac{j}{j_{I,a}} + \frac{nF\eta}{RT}$$

$$\left(\frac{\eta}{j}\right)_{\eta=0} = \frac{RT}{nF} \left( \frac{1}{j_0} + \frac{1}{j_{I,a}} - \frac{1}{j_{I,c}} \right)$$

Iz kinetičkog dela  
Zavisi od potencijala!!!!!!

$$\left(\frac{\eta}{j}\right)_{\eta=0} = (R_{ct} + R_{mt,a} + R_{mt,c})_{\eta=0}$$

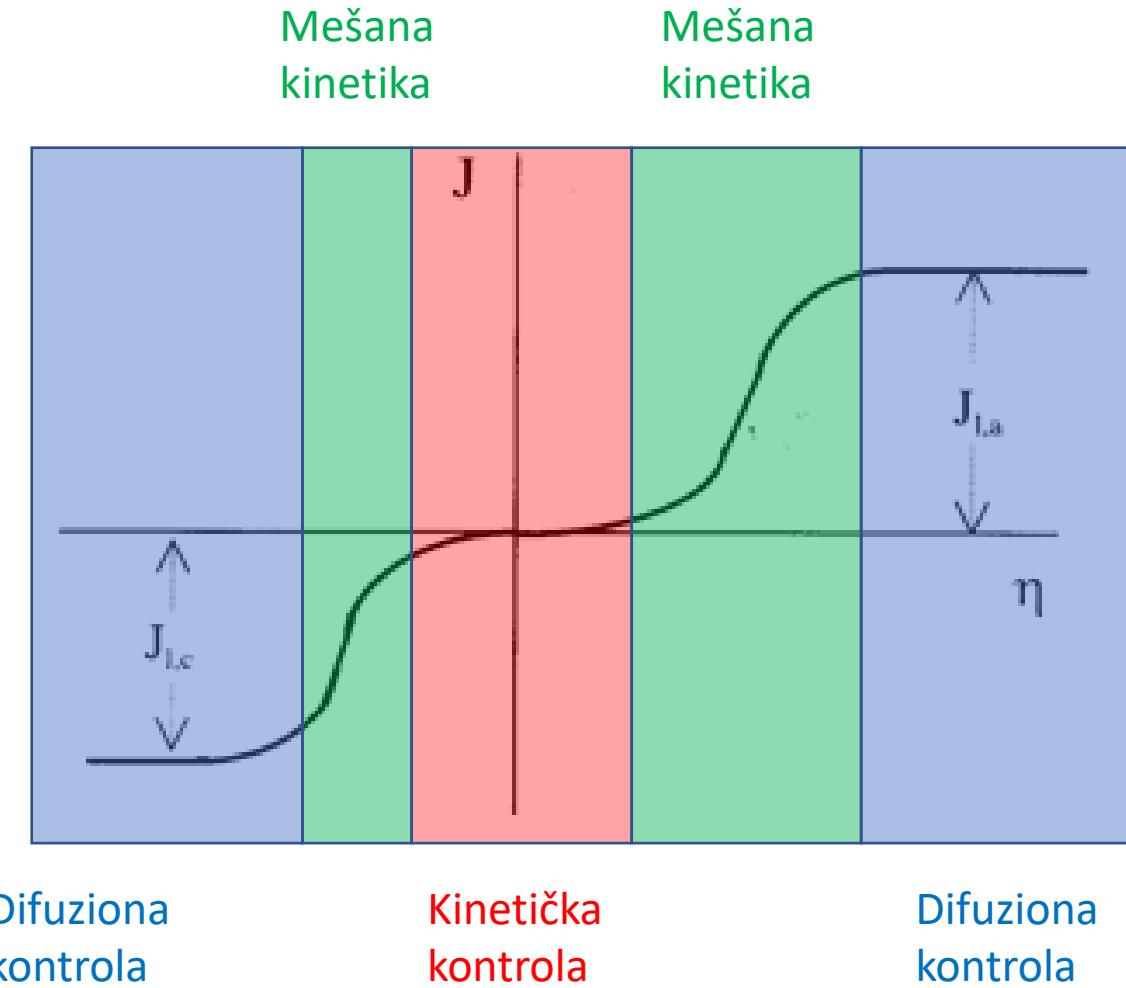
Iz granične difuzione struje  
Ne zavisi od potencijala!!!!!!

Ako su otpori u serijskoj vezi to znači  
da procesi slede jedan drugog, a ne da  
se odigravaju paralelno

**Elektroaktivna vrsta mora da  
difunduje do elektrode da bi došlo do  
prenosa naelektrisanja**

Jednačina stacionarne I-E krive kada su prenos elektrona i prenos mase (jednovremeno) spori stupnjevi

Kako se odnose otpori za procese prenosa elektrona i prenosa mase u naznačenim oblastima?

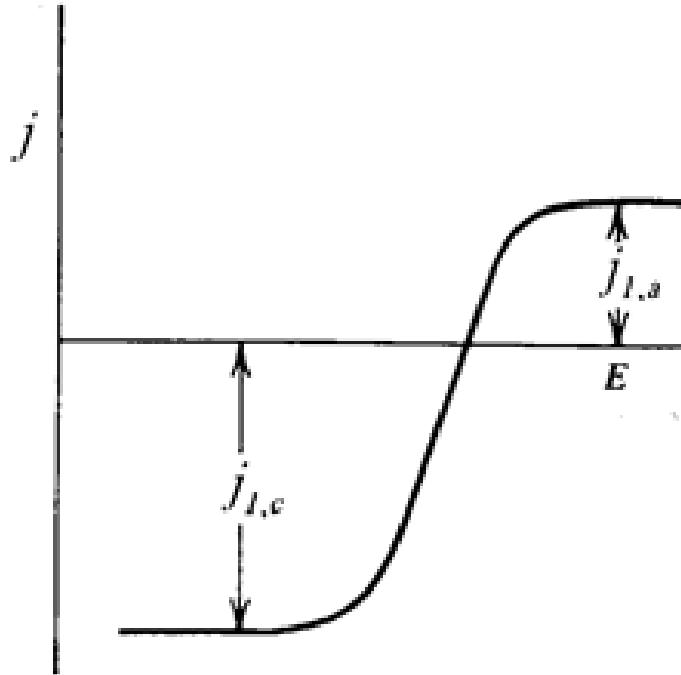


Jednačina I-E krive kada je prenos mase spori  
stupanj – **stacionarna** I-E kriva reverzibilnog redoks  
procesa

- Gustina struje izmene jako velika ( $R_{ct}$  jako malo)

$$\left(1 - \frac{j}{j_{l,a}}\right) \cdot e^{\frac{\beta nF\eta}{RT}} = \left(1 - \frac{j}{j_{l,c}}\right) \cdot e^{\frac{-(1-\beta)nF\eta}{RT}}$$

$$\eta = \frac{RT}{nF} \ln \frac{1 - \frac{j}{j_{l,c}}}{1 - \frac{j}{j_{l,a}}}$$



# Jednačina I-E krive kada je prenos mase spori stupanj – stacionarna I-E kriva reverzibilnog redoks procesa

- Gustina struje izmene jako velika ( $R_{ct}$  jako malo)

$$\eta = \frac{RT}{nF} \ln \frac{1 - \frac{j}{j_{l,a}}}{1 - \frac{j}{j_{l,c}}}$$



$$\frac{C_o}{C_o^*} = 1 - \frac{j}{j_{l,c}}$$



$$\frac{C_R}{C_R^*} = 1 - \frac{j}{j_{l,a}}$$



$$\eta = \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_o}{C_o^*} \frac{C_R^*}{C_R}$$

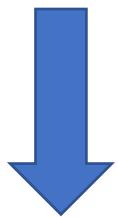


$$\eta = \left( E^{0,\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_o}{C_R} \right) - \left( E^{0,\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_o^*}{C_R^*} \right)$$

Ravnotežni elektrodnji potencijal

Jednačina I-E krive kada je prenos mase spori  
stupanj – **stacionarna** I-E kriva reverzibilnog redoks  
procesa

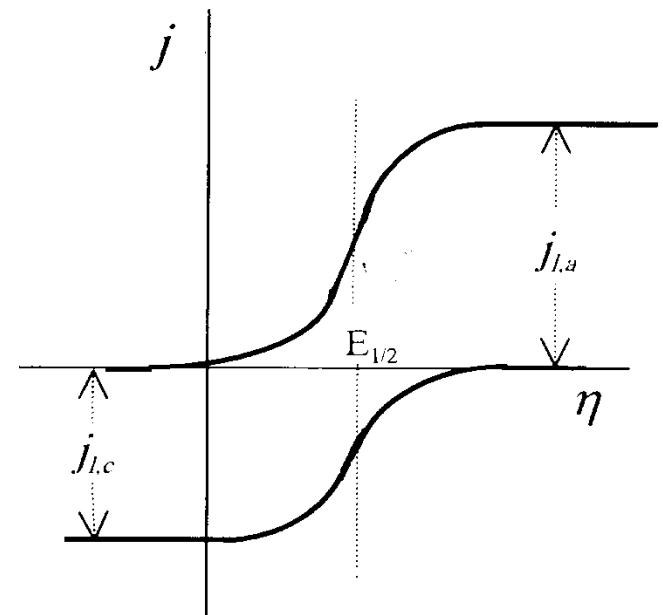
$$\eta = \left( E^{0'} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_o}{C_R} \right) - \left( E^{0'} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_o^*}{C_R^*} \right)$$



$$C_o = (j - j_{l,c}) \frac{\delta_o}{nFD_o} \quad + \quad C_R = (j_{l,a} - j) \frac{\delta_R}{nFD_R}$$

$$E = E^{0'} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{D_R \delta_o}{D_o \delta_R} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{j - j_{l,c}}{j_{l,a} - j}$$

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{j - j_{l,c}}{j_{l,a} - j} \quad \text{Polusalasni potencijal}$$



# Nagib I-E krive reverzibilnog redoks procesa na ravnotežnom potencijalu

$$\left(\frac{\eta}{j}\right)_{\eta=0} = \frac{RT}{nF} \left( \frac{1}{j_{I,a}} - \frac{1}{j_{I,c}} \right) = (R_{mt,a} + R_{mt,c})_{\eta=0}$$

Parametre sporog prenosa mase računamo iz graničnih difuzionih struja

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

Ogromna gustina struje izmene!!!!!!

Zanemarljiv otpor za prenos naelektrisanja

Šta znači „ogromna“?

# Određivanje parametara sporog prenosa elektrona

Ireverzibilni proces

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

CT

$\beta i j_0$

MT

*nema*

Kvazireverzibilni proces

$$j = j_0 \left[ \left( 1 - \frac{j}{j_{l,a}} \right) e^{\frac{\beta nF\eta}{RT}} - \left( 1 - \frac{j}{j_{l,c}} \right) e^{\frac{-(1-\beta)nF\eta}{RT}} \right]$$

$\beta i j_0$

$j_{l,a} i j_{l,c}$

Reverzibilni proces

$$\eta = \frac{RT}{nF} \ln \frac{j_{l,c}}{1 - \frac{j}{j_{l,a}}}$$

*nema*

$j_{l,a} i j_{l,c}$

MT – čitamo sa *I-E* krive

CT – radimo Tafelovu analizu

# Tafelova analiza – ireverzibilni proces

- Tafelova jednačina (1905) –  $\eta = a + b \log j$

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

$$\frac{j_a}{j_c} = 10^{\frac{nF\eta}{2,303RT}}$$

Veće od 100 ili manje od 0,01 (merimo samo anodnu ili katodnu komponentu)

$$|\eta| > \frac{2 \cdot 2,3RT}{nF} \approx \frac{120}{n} \text{ mV}$$

# Tafelova analiza – ireverzibilni proces

- Tafelova jednačina (1905) –  $\eta = a + b \log j$

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

$$\eta = \frac{-2,3RT}{\beta n F} \log j_0 + \frac{2,3RT}{\beta n F} \log j$$

$$\eta = \frac{-RT}{\beta n F} \ln j_0 + \frac{RT}{\beta n F} \ln j$$

$$\eta = a$$

+ **b**      **logj**

$$\eta = \frac{-2,3RT}{\beta n F} \log j_0 + \frac{2,3RT}{\beta n F} \log j$$

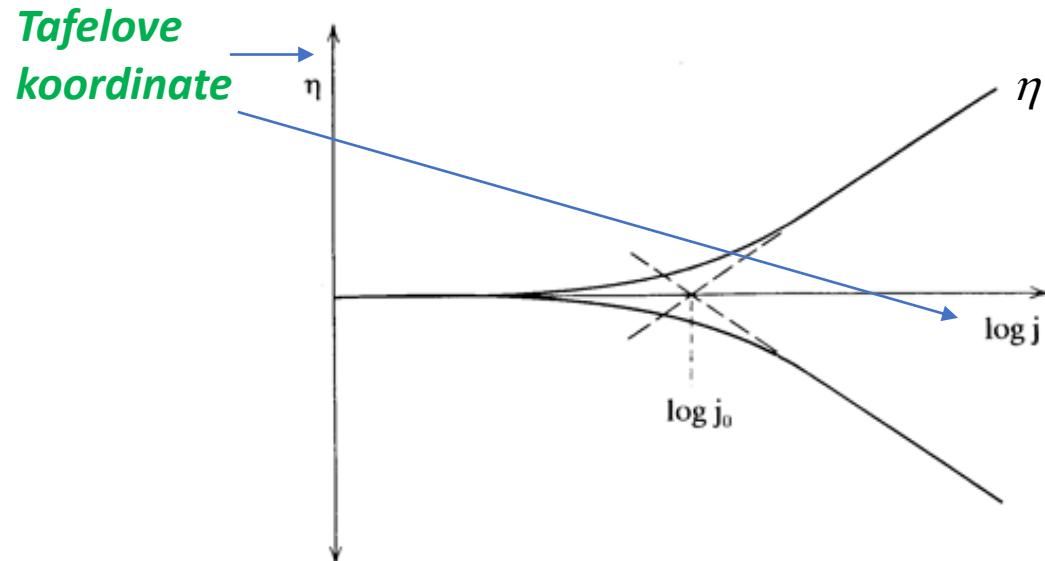
**Tafelov  
nagib**

# Tafelova analiza – ireverzibilni proces

- Tafelova jednačina (1905) –  $\eta = a + b \log j$

$$a_a = \frac{-2,3RT}{\beta nF} \log j_0$$

$$\frac{d\eta}{d \log j} = b_a = \frac{2,3RT}{\beta nF}$$



$$\eta = \frac{-2,3RT}{\beta nF} \log j_0 + \frac{2,3RT}{\beta nF} \log j$$

*Anodna grana*

$$\eta = \frac{2,3RT}{(1-\beta)nF} \log j_0 - \frac{2,3RT}{(1-\beta)nF} \log j$$

*Katodna grana*

$$b_a = |b_c| = \frac{120}{n} \text{ mV}$$

Na sobnoj temperaturi  
 $\beta = 0,5$

# Tafelova analiza – kvazireverzibilni proces

- Tafelova jednačina (1905) –  $\eta = a + b \log j$

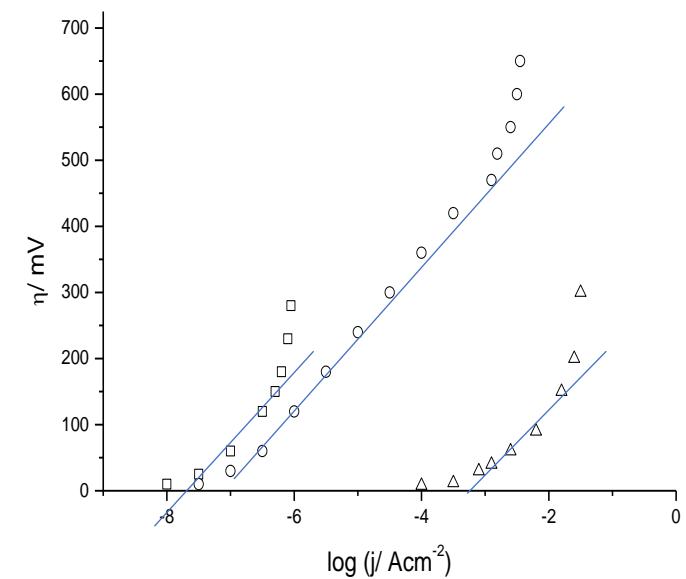
$$j = j_0 \left[ \left( 1 - \frac{j}{j_{l,a}} \right) e^{\frac{\beta n F \eta}{RT}} - \left( 1 - \frac{j}{j_{l,c}} \right) e^{\frac{-(1-\beta)nF\eta}{RT}} \right]$$

Anodna grana

$$\eta = -\frac{RT}{\beta n F} \ln j_0 + \frac{RT}{\beta n F} \ln \left( \frac{j}{1 - \frac{j}{j_{l,a}}} \right)$$

$$\eta = \frac{RT}{(1-\beta)nF} \ln j_0 - \frac{RT}{(1-\beta)nF} \ln \left( \frac{j}{1 - \frac{j}{j_{l,c}}} \right)$$

Korekcija na prenos mase



# Uticaj temperature na kinetiku elektrodne reakcije

$$k_a = A e^{\frac{-\Delta G_c^\# + \beta n F E}{R T}}$$

Raste sa povećanjem temperature

$$k_a = A e^{\frac{-\Delta H^\#}{R T}} e^{\frac{\Delta S^\#}{R}} e^{\frac{\beta n F E}{R T}}$$

$$\frac{\partial \ln j_a}{\partial (1/T)} = -\frac{\Delta H^\# + \beta n F E}{R}$$

Određivanje energije aktivacije