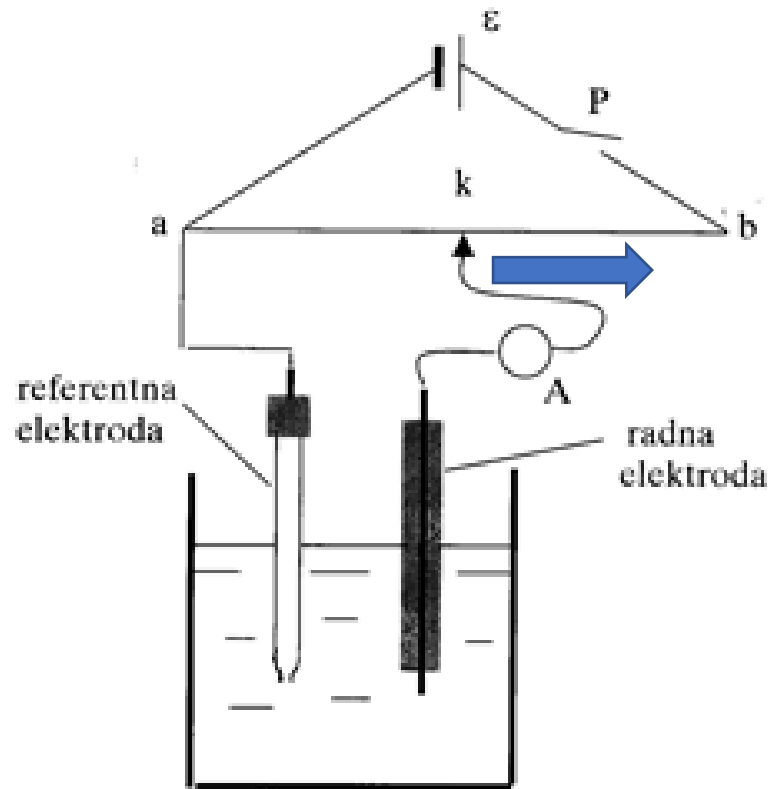


# Neravnotežni elektrodni procesi, osnovni pojmovi

Predavanje 17, 22.04.2020.

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

# Polarizacija elektrode



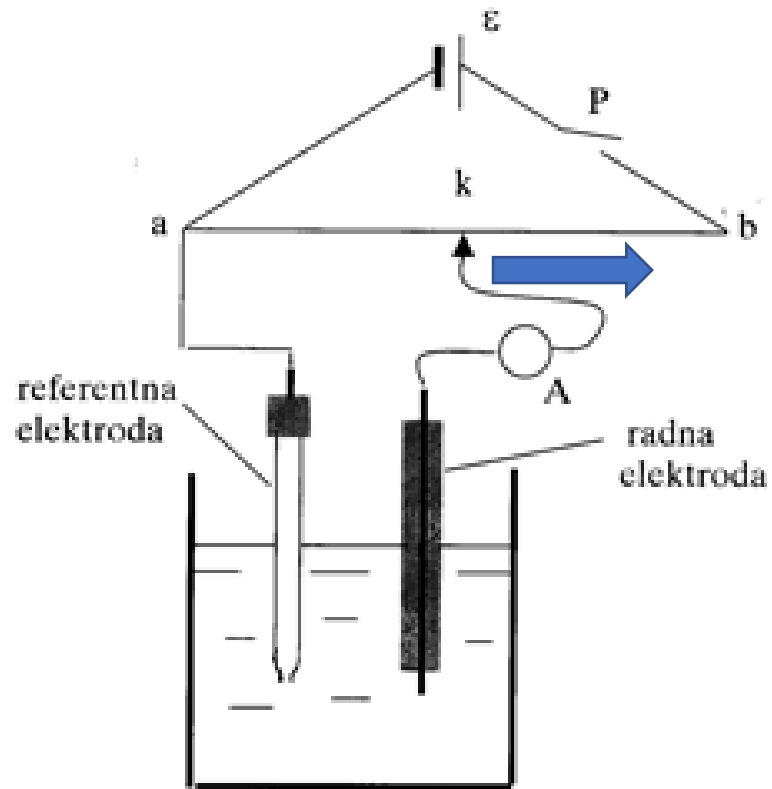
$$U_{I=0} = \varepsilon = E_r - E_{ref} \quad \text{Položaj klizača (k)}$$

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

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

Pad potencijala kroz elektrolit

# Polarizacija elektrode



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

(-)

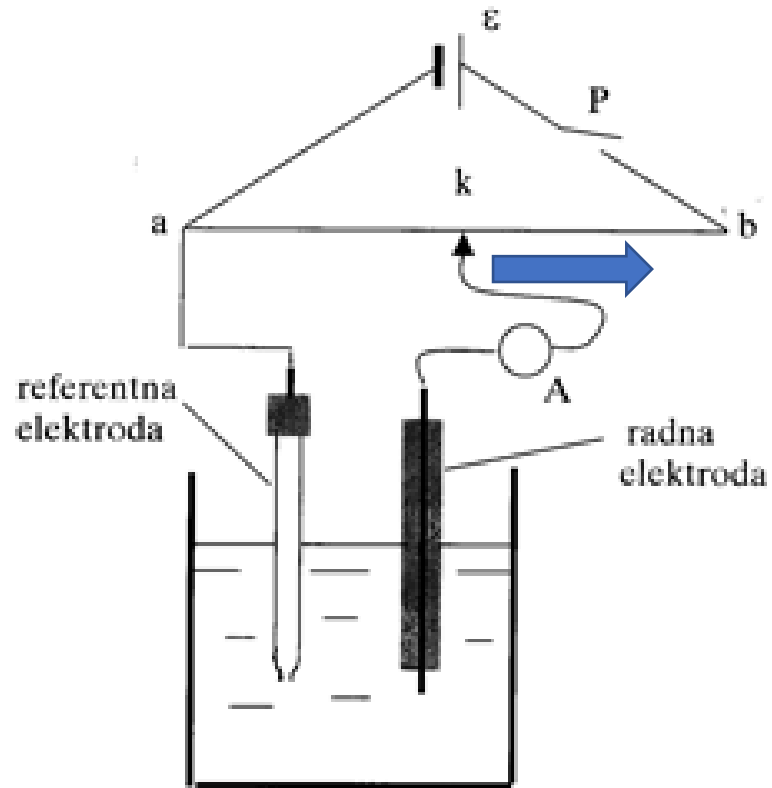
$$U_{I>0} - U_{I=0} = E - E_r + IR$$

$$\eta = E - E_r$$

Pad potencijala kroz elektrolit

# Polarizacija elektrode

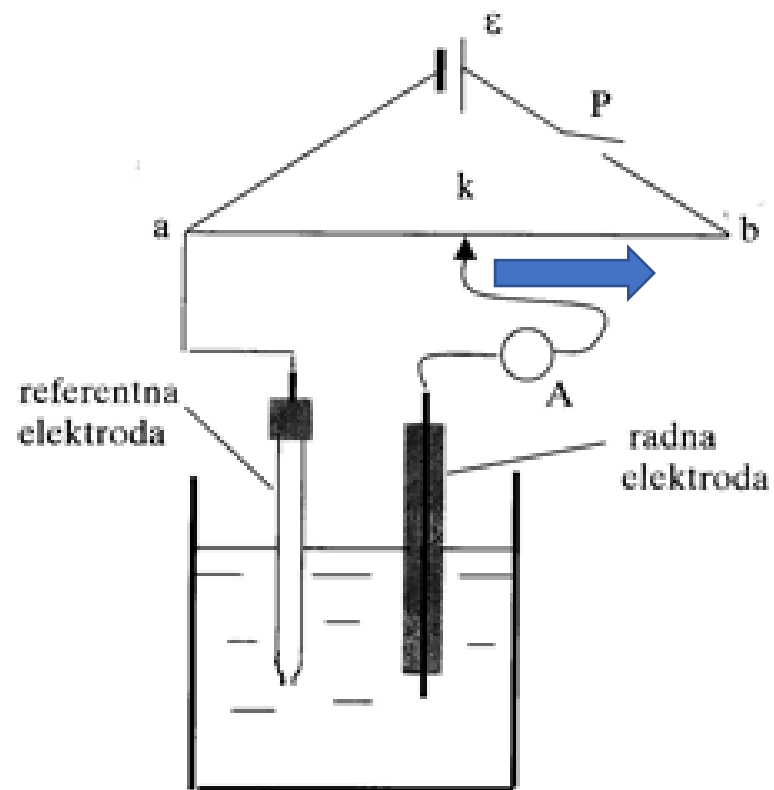
$$\eta = E - E_r$$



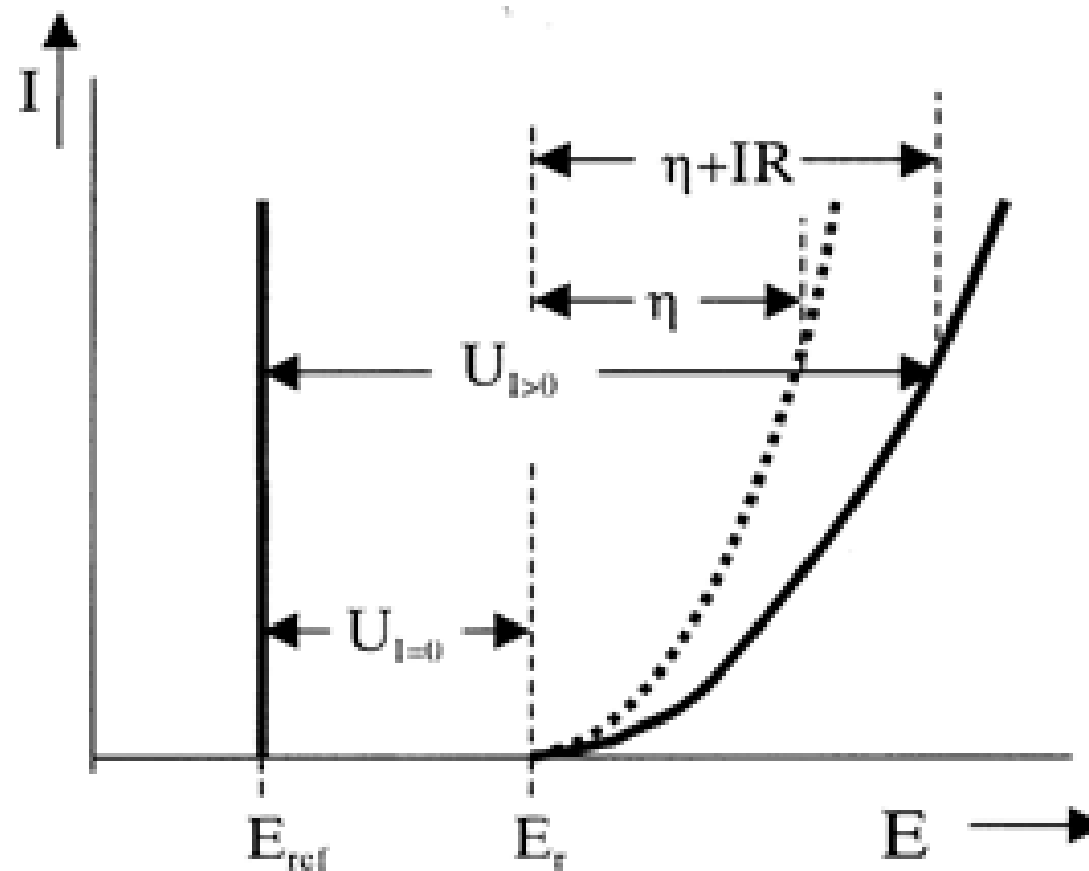
Otklanjanje potencijala elektrode od ravnotežne vrednosti – **POLARIZACIJA**

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 .....

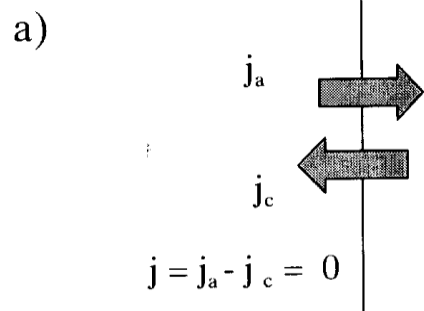
Ako moraju da ..... može da ih .....  
(..... vrsta u elektrolitu)

Ako ..... elektron ona se .....

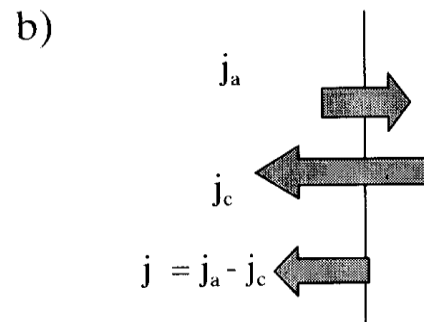
**Pozitivan nadnapon = anodna polarizacija**

# Brzina elektrodnog procesa

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



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



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

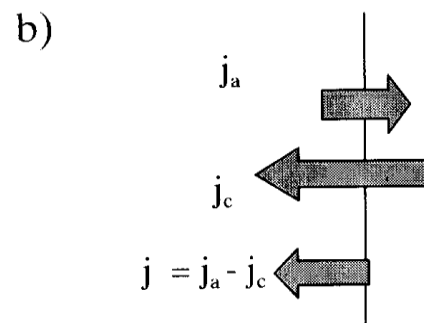
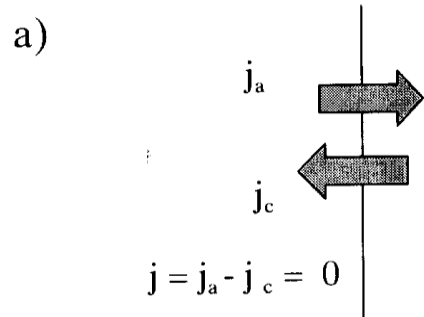
pozitivna negativna



# Brzina elektrodnog procesa

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

↑ pozitivna      ↑ negativna



$$v = k_a C_R - k_{c,l} C_e^n C_O \quad \text{Konstantno za metale}$$

$$v = k_a C_R - k_c C_O$$

$$j = nFk_a C_R - nFk_c C_O$$

# Brzina elektrodnog procesa

$$j = nFk_a C_R - nFk_c C_O$$

Zavisi od potencijala elektrode tj nadnapona



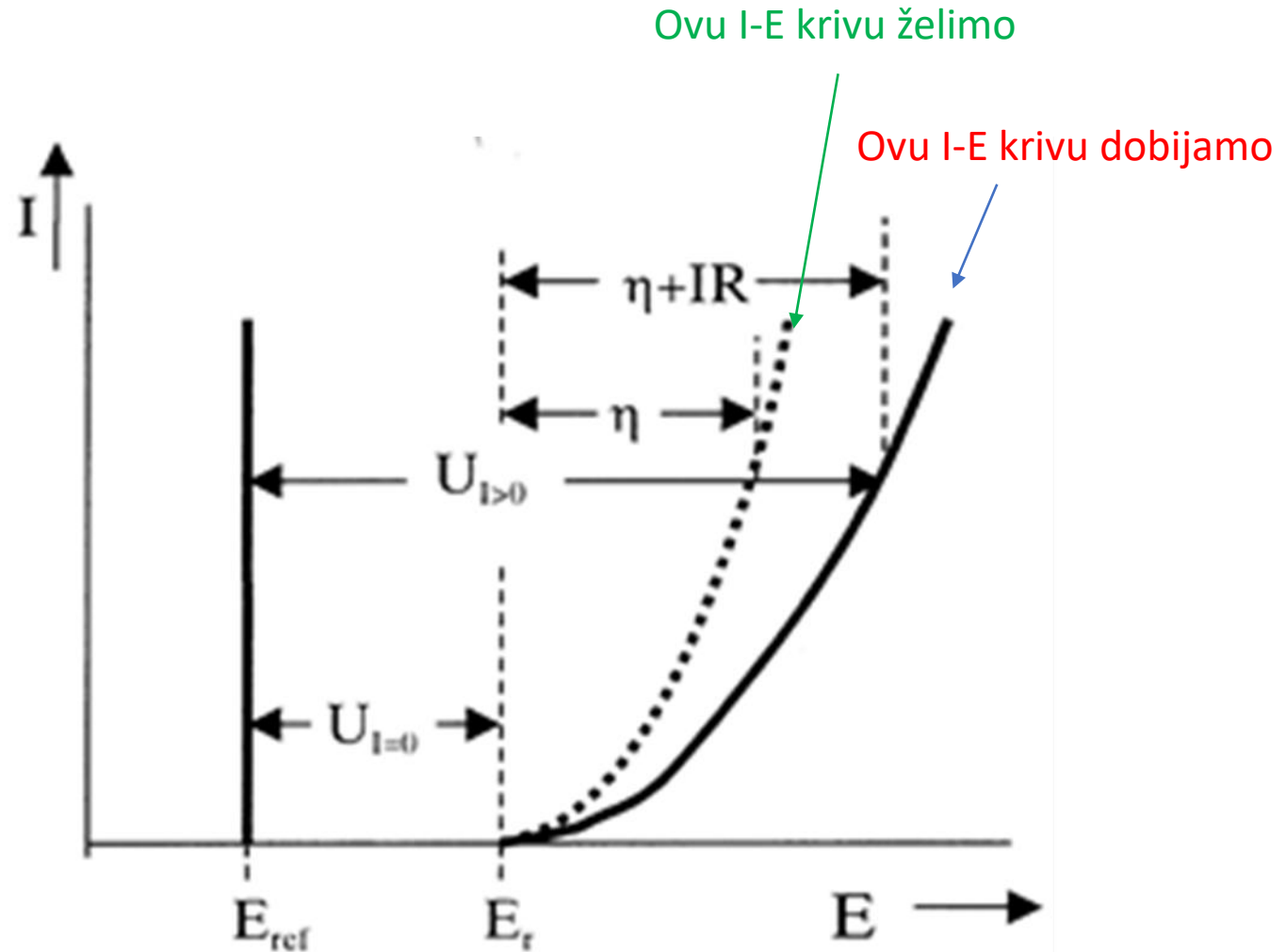
Odrediti zavisnost  $j$  od nadnapona (potencijala elektrode) = **ispitati brzinu elektrodne reakcije**

**Osnovni podatak u elektrodnoj kinetici je I-E kriva**

# Brzina elektrodnog procesa

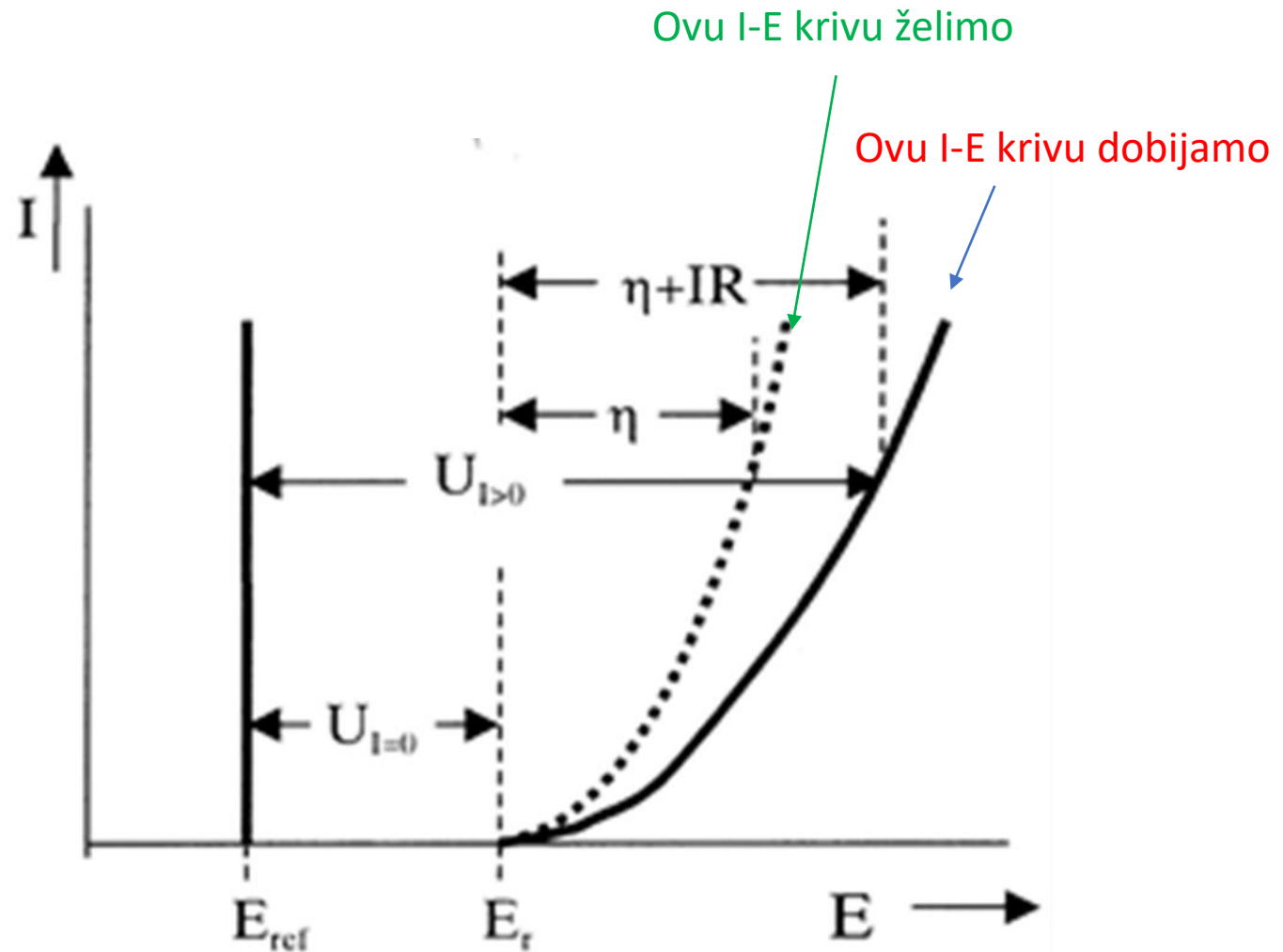
Osnovni podatak u elektrodnoj kinetici je I-E kriva

Razmotrimo dvoelektrodni sistem

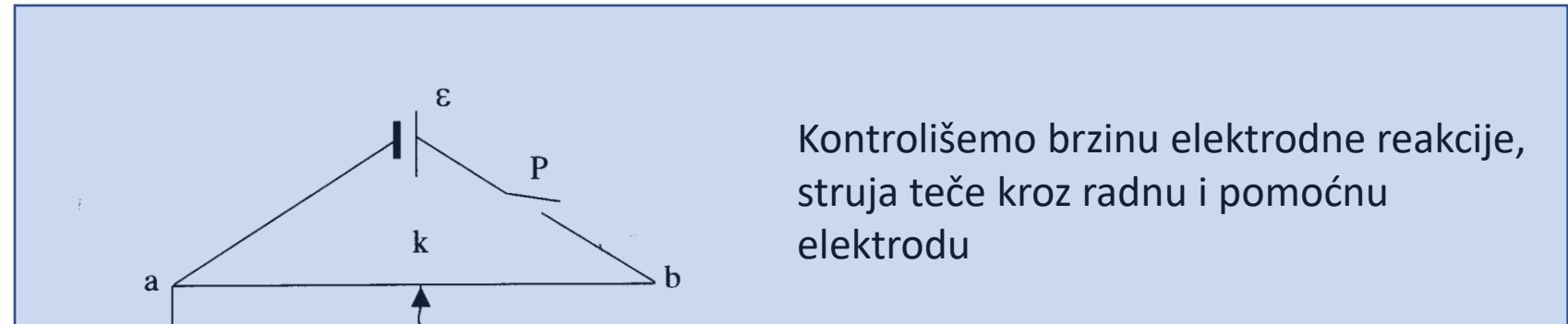


# Brzina elektrodnog procesa

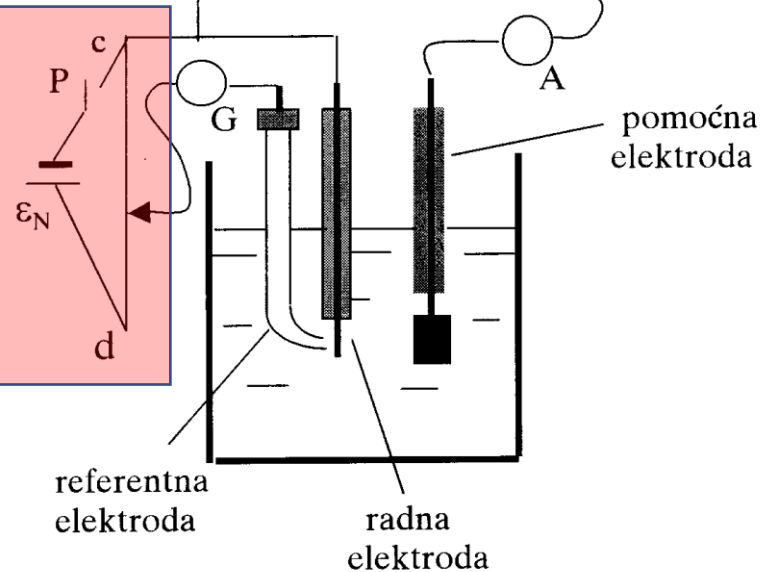
**U dvoelektrodnom sistemu nije moguće eliminisati IR pad, a on nije karakteristika elektrodnog procesa!!!!**



# Troelektrodni sistem za elektrokinetička merenja

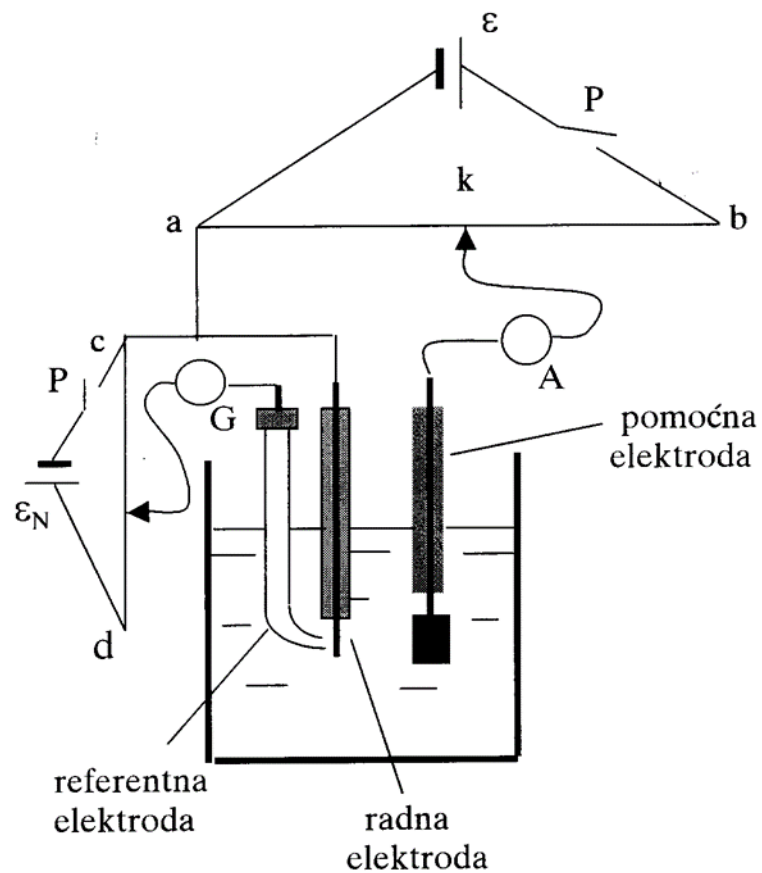


Merimo potencijal radne elektrode u odnosu na referentnu koja radi u bezstrujnom režimu



$$I = f(E)$$

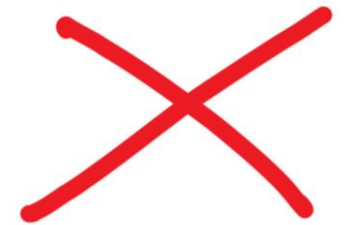
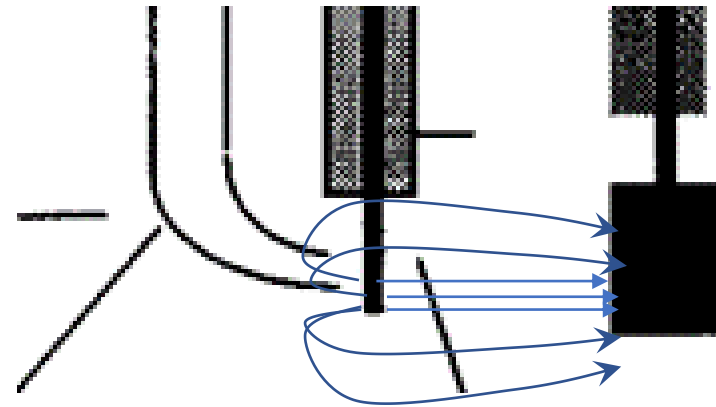
# Troelektrodni sistem za elektrokinetička merenja



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



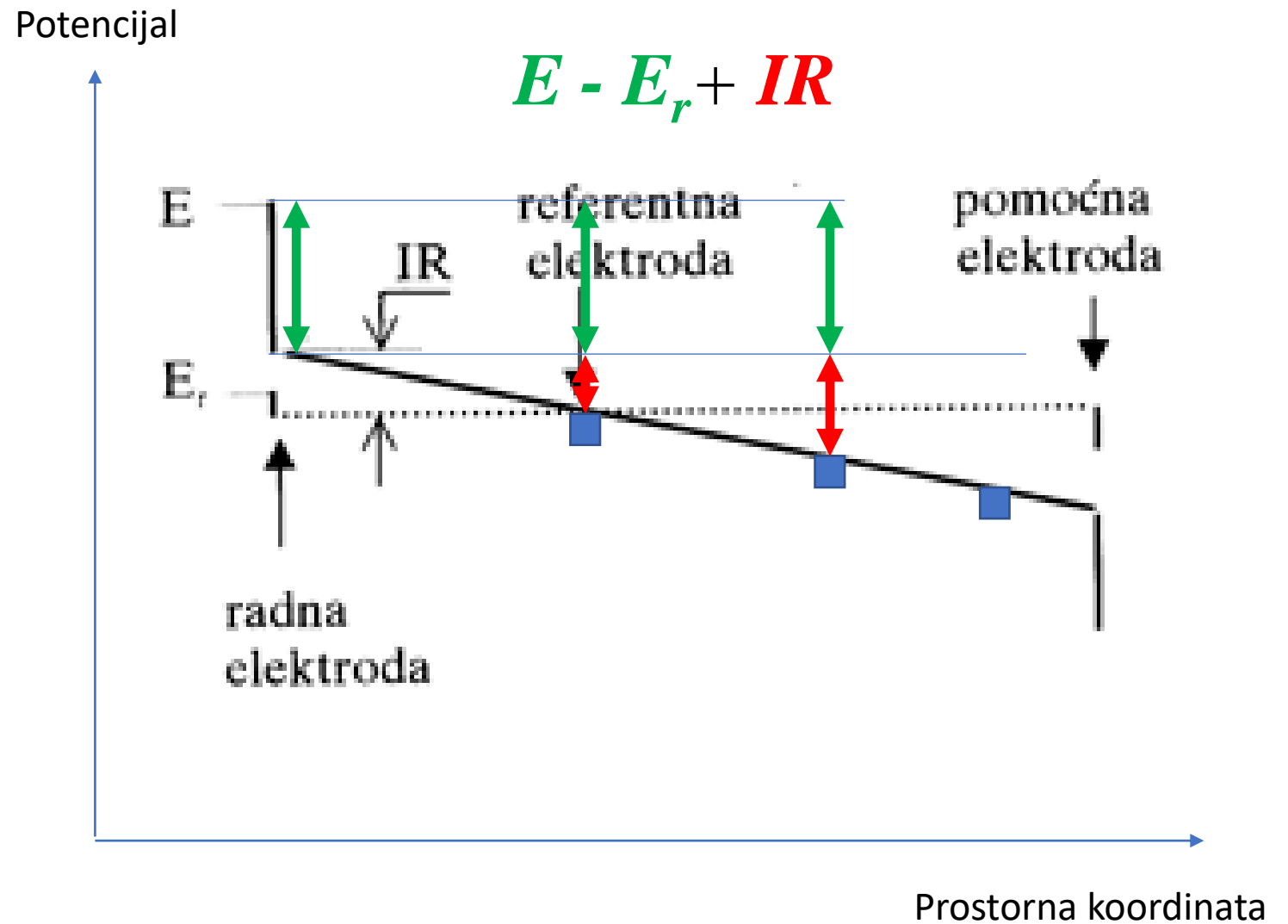
Da li smo u potpunosti uklonili IR pad?



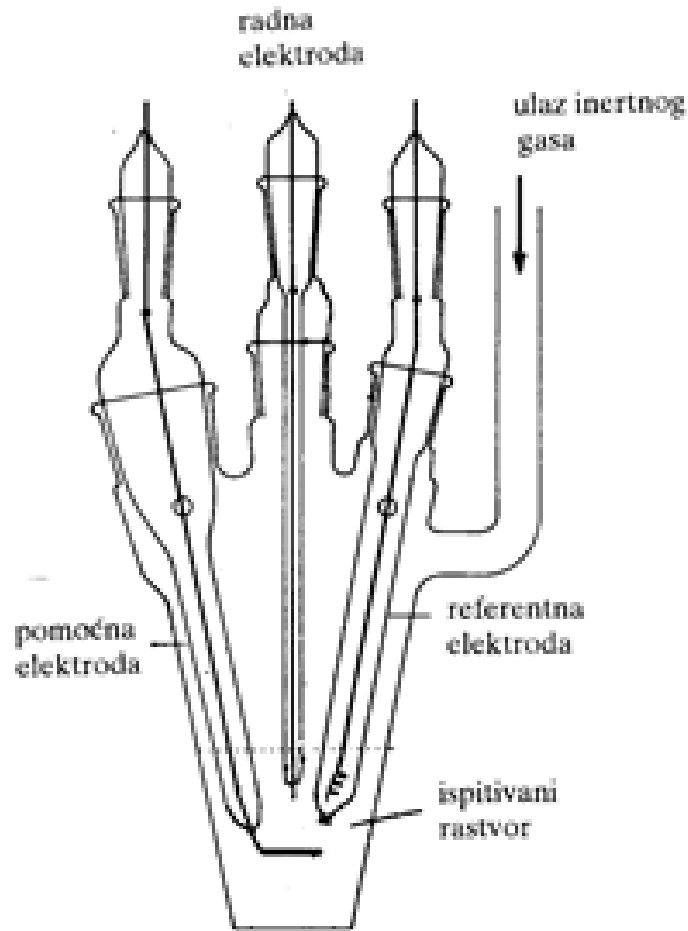
Linije električnog polja nisu paralelne, pad potencijala u elektrolitu

# Troelektrodni sistem za elektrokinetička merenja

- Rešenje – fizički približiti referentnu elektrodu 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

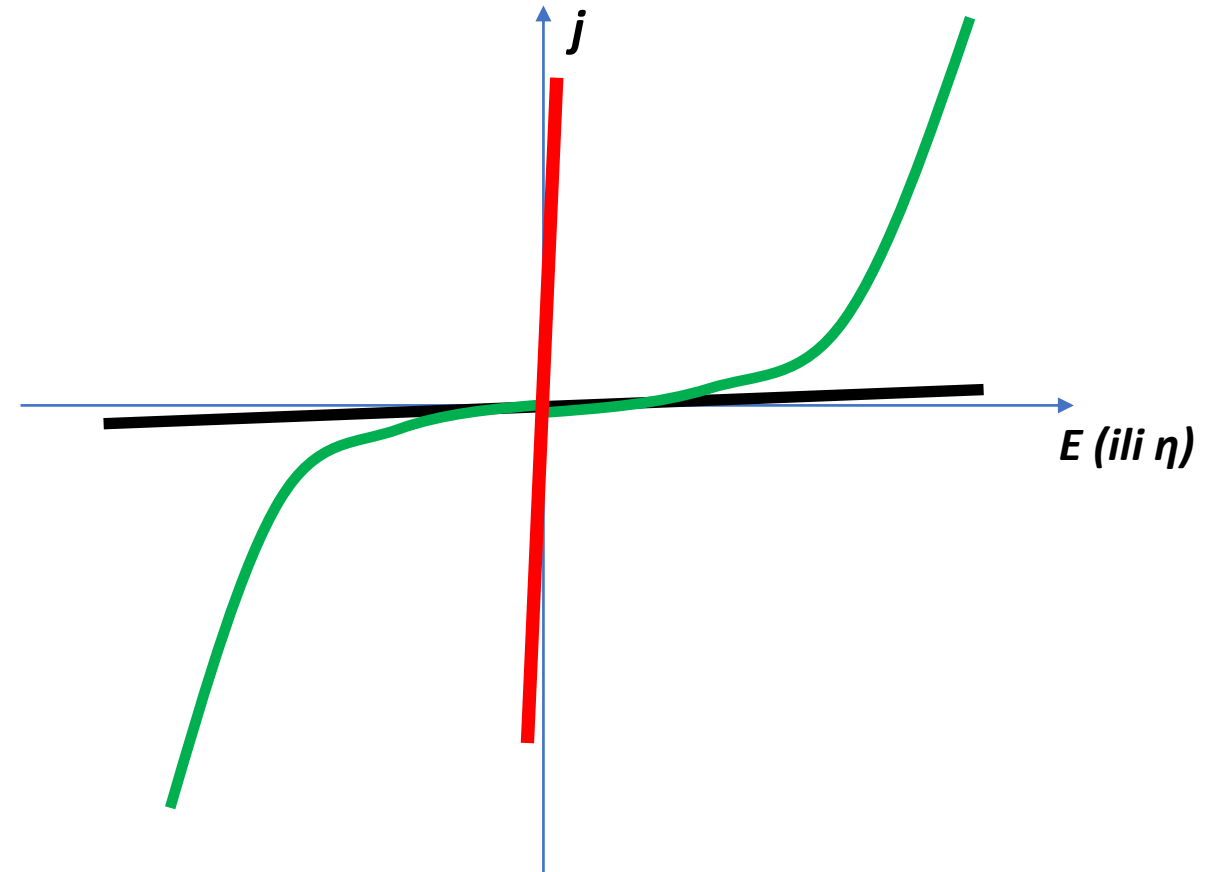


# Priroda sporog stupnja elektrodnog procesa

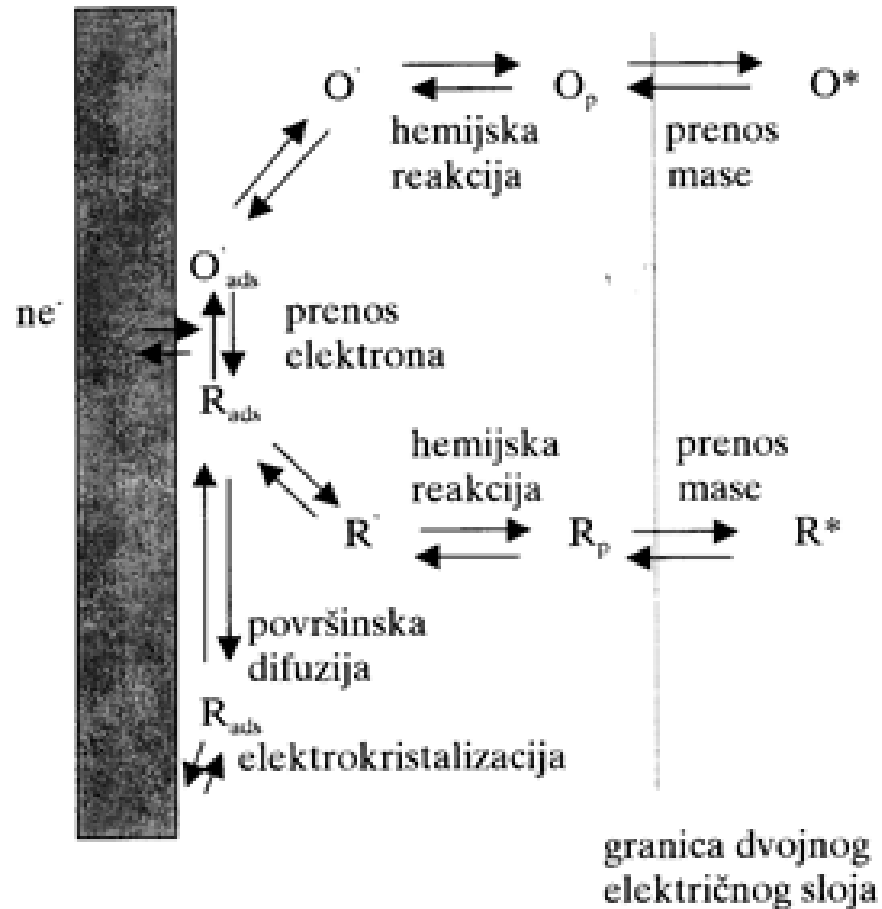
Blokirajuća elektroda

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**