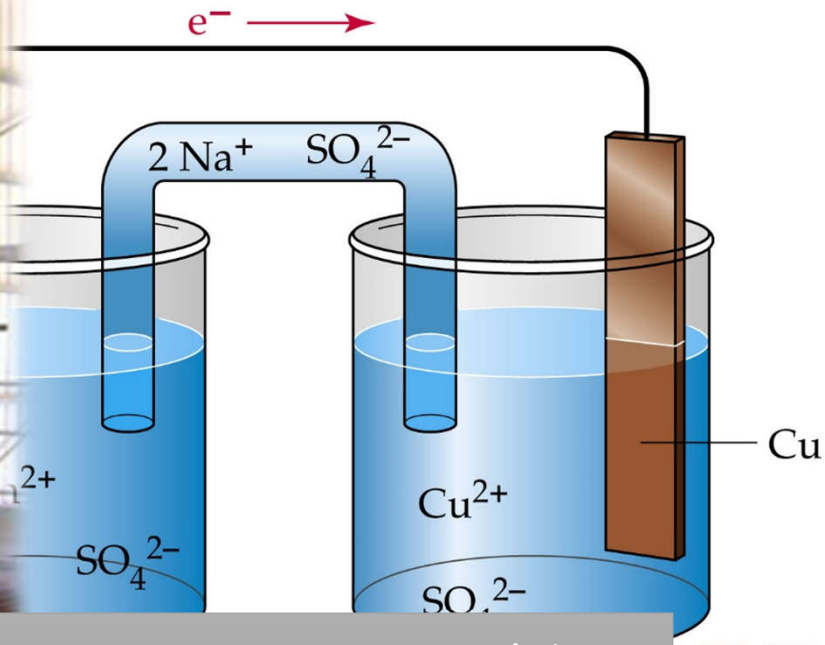


الکتروشیمی در فرآوری مواد معدنی

انتقال الکترون
جلسه پانزدهم

واکنشهای کنترل شونده با انتقال الکترون

- در این نوع واکنش ها، رابطه پتانسیل–جریان با آنچه در مورد واکنش های وابسته به انتقال جرم گفته شد، متفاوت است.

- همانطور که گفته شد، سینتیک این نوع از واکنش های الکتروشیمیایی، وابسته به انرژی فعالسازی واکنش یا سرعت انتقال الکترون است.

- بنابراین، جهت تعیین رابطه پتانسیل- جریان، سراغ روابط سینتیکی واکنش ها می رویم.

واکنشهای کنترل شونده با انتقال الکترون

- واکنش احیای گونه اکسیدی را در نظر می گیریم:

$$O + ne^- \rightleftharpoons R$$

- نرخ واکنش به سمت راست (احیاء)، از رابطه زیر بدست می آید:

$$V_f = k_f C_O(0,t)$$

- نرخ واکنش به سمت چپ (اکسیداسیون)، از رابطه زیر بدست می آید:

$$V_b = k_b C_R(0,t)$$

واکنشهای کنترل شونده با انتقال الکترون

- در حالت تعادل، هر دو واکنش بر قرار می باشند.
- با استفاده از رابطه نرنست، می توان نوشت:

$$k_f = k^\circ \exp[-\alpha n F (E - E^\circ)/RT]$$

$$k_b = k^\circ \exp[(1-\alpha) n F (E - E^\circ)/RT]$$

k°: ثابت سرعت استاندارد (cm/s)

α: کسری از انرژی که به سیستم منتقل می شود (در حالت تقارن، برابر با ۰/۵ است.)

واکنشهای کنترل شونده با انتقال الکترون

- سرعت خالص از رابطه زیر قابل محاسبه است:

$$V_{\text{net}} = V_{\text{f}} - V_{\text{b}} = k_{\text{f}} C_{\text{O}}(0,t) - k_{\text{b}} C_{\text{R}}(0,t)$$

- جریان های حاصل از واکنش های رفت و برگشت به صورت زیر محاسبه می شوند:

$$i_{\text{f}} = nFAV_{\text{f}}$$

$$i_{\text{b}} = nFAV_{\text{b}}$$

واکنشهای کنترل شونده با انتقال الکترون

- جریان کل، از تفاوت بین جریان های رفت و برگشت، قابل محاسبه است:

$$i_{\text{net}} = i_{\text{f}} - i_{\text{b}}$$

$$\begin{cases} k_{\text{f}} = k^{\circ} \exp[-\alpha n F (E - E^{\circ}) / RT] \\ k_{\text{b}} = k^{\circ} \exp[(1-\alpha) n F (E - E^{\circ}) / RT] \end{cases}$$

واکنشهای کنترل شونده با انتقال الکترون

- رابطه باتلر-ولمر (*Butler–Volmer equation*)

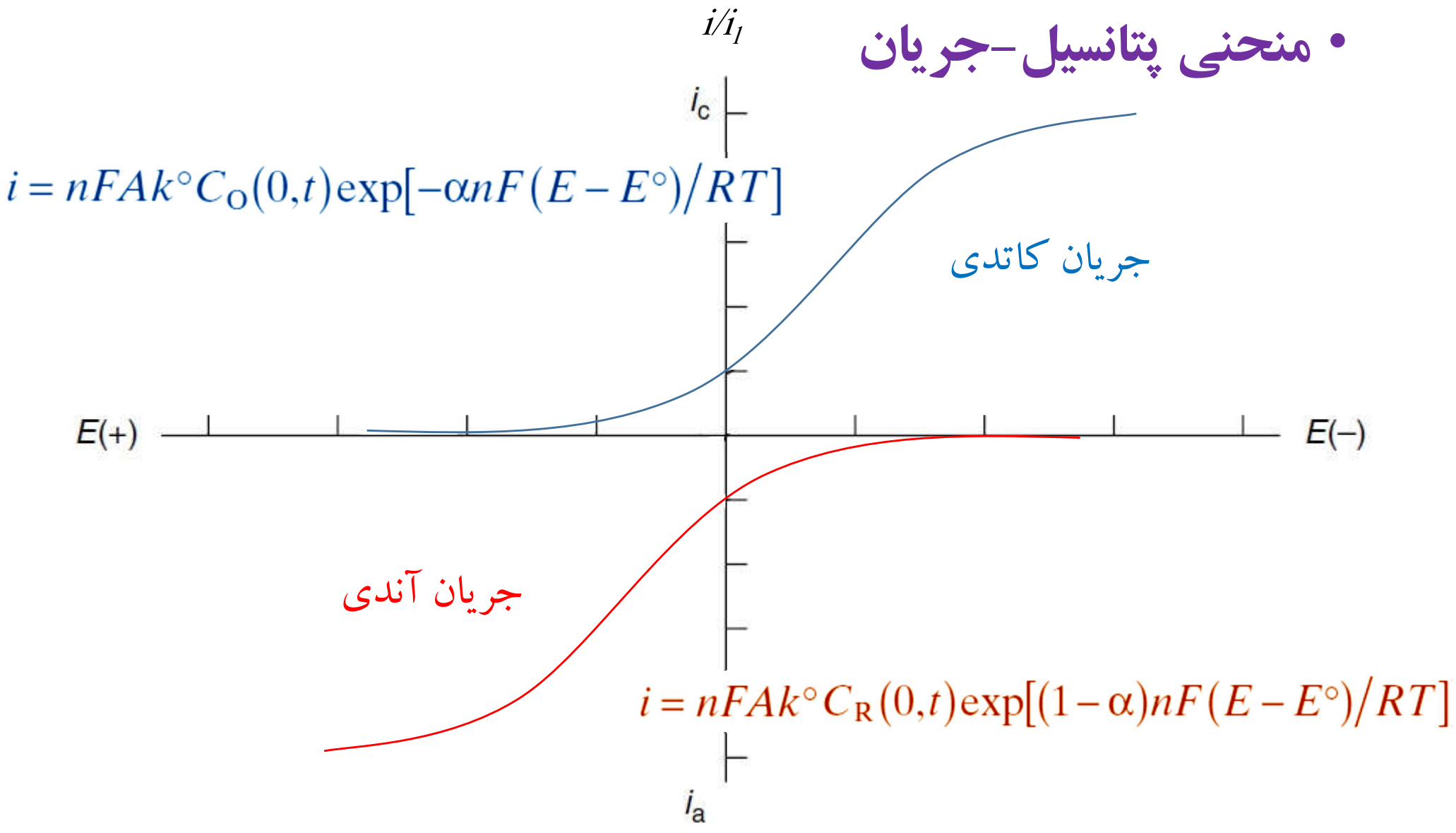
$$i = nFAk^{\circ}\{C_O(0,t)\exp[-\alpha nF(E-E^{\circ})/RT] - C_R(0,t)\exp[(1-\alpha)nF(E-E^{\circ})/RT]\}$$

✓این معادله، رابطه جریان و پتانسیل را در واکنشهای کنترل شونده با انتقال الکترون، نشان می دهد.

✓بنابراین، مقدار جریان وابسته به مقدار پتانسیل و غلظت گونه های اکسید یا احیا شونده می باشد.

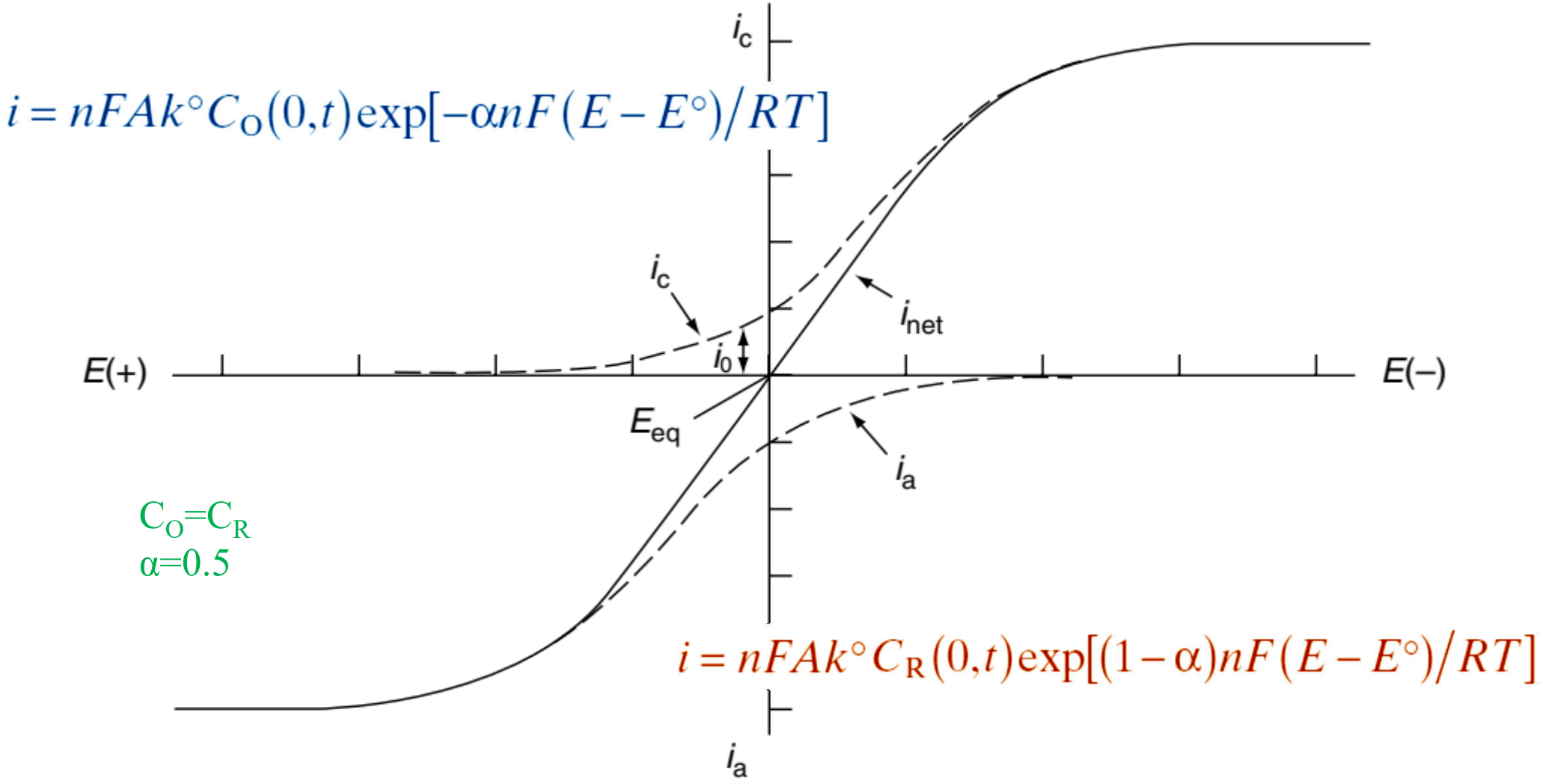
واکنشهای کنترل شونده با انتقال الکترون

- منحنی پتانسیل-جریان



واکنشهای کنترل شونده با انتقال الکترون

- منحنی پتانسیل-جریان



واکنشهای کنترل شونده با انتقال الکترون

- در حالت تعادل، $E=E_{eq}$ و سرعت واکنش های رفت و برگشت برابرند.

$$FAk^0C_O(0,t)e^{-\alpha f(E_{eq}-E^{0'})} = FAk^0C_R(0,t)e^{(1-\alpha)f(E_{eq}-E^{0'})}$$

- پس، جریانهای آندی و کاتدی نیز باهم برابرند.

$$i_a = i_c = i_0$$

- جریان i_0 را جریان تبادلی (*Exchange current*) می نامیم.

واکنشهای کنترل شونده با انتقال الکترون

- برای واکنشهای الکترودی، حالت تعادل با معادله نرنست مرتبط است.

- رابطه نرنست، پتانسیل الکترودی را با غلظتها در بالک محلول (C^*) مرتبط می سازد.

- بعلت استفاده از همزنی در واکنش های کنترل شونده با انتقال الکترون، غلظت های سطحی در رابطه نرنست با غلظت در بالک محلول برابر هستند.

واکنشهای کنترل شونده با انتقال الکترون

$$E = E^{0'} + \frac{RT}{F} \ln \frac{C_O(0,t)}{C_R(0,t)} \Rightarrow E_{eq} = E^{0'} + \frac{RT}{F} \ln \frac{C_O^*}{C_R^*} \Rightarrow e^{f(E_{eq}-E^{0'})} = \frac{C_O^*}{C_R^*}$$

- بنابراین، در صورتیکه فرض شود غلظت گونه های اکسیدی و احیایی در بالک محلول باهم برابر باشند،

$$i_0 = i_c = i_a = nFAk^{\circ}C$$

- پس، جریان تبادلی، بطور مستقیم با ثابت سرعت استاندارد در ارتباط است.