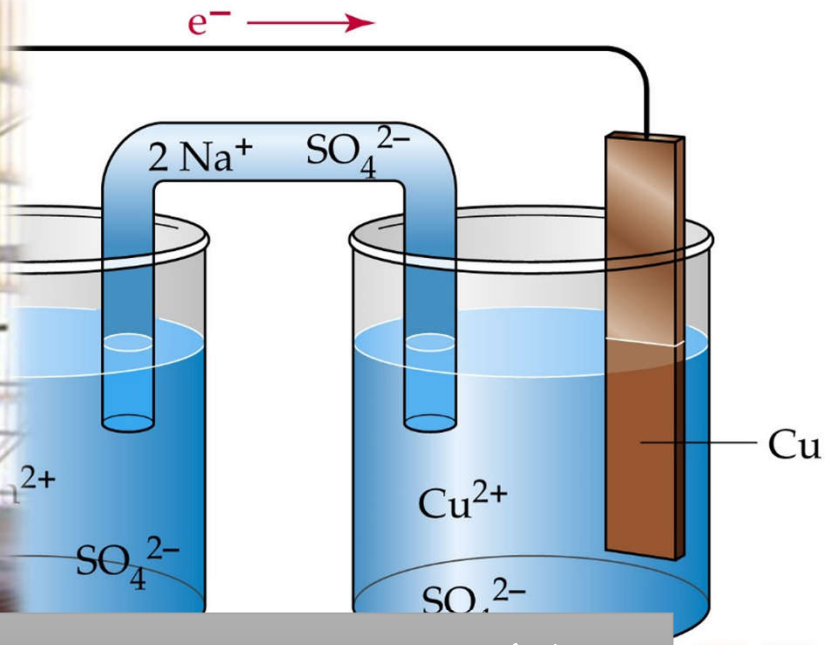


الکتروشیمی در فرآوری مواد معدنی

فرایندهای فارادی
جلسه هفتم

فرآیندهای فارادی و غیر فارادی

❖قانون فارادی (Faraday's law)

- هنگام واکنش الکتروشیمیایی یک گونه، مقدار الکتریسیته لازم برای احیا یا اکسیداسیون $۶/۰۲\times۱۰^{۲۳}$ اتم تک ظرفیتی (یک مول ماده)، برابر با یک فارادی یا $۶/۰۲\times۱۰^{۲۳}$ الکترون می باشد.

- یک فارادی، برابر است با ۹۶۵۰۰ کولومب یا آمپرثانیه.

- عدد آووگادرو: $۶/۰۲\times۱۰^{۲۳}$

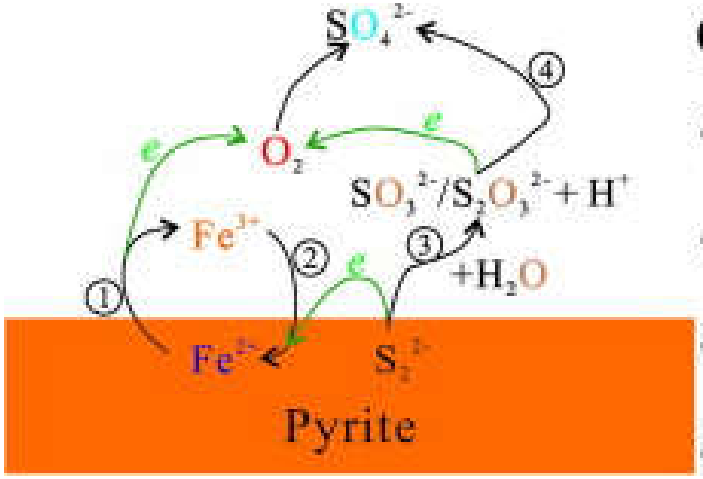
فرآیندهای فارادی و غیر فارادی

- بر سطح الکترودها، دو نوع فرایند رخ می دهد:

۱. فرایندهای فارادی(Faradaic processes)

۲. فرایندهای غیرفارادی(Non-Faradaic processes)

- در فرایندهای فارادی، انتقال الکترون در اثر تغییر حالت اکسیداسیون گونه فعال انجام می شود و به جریان حاصل، جریان فارادی می گویند.



Oxidation Route

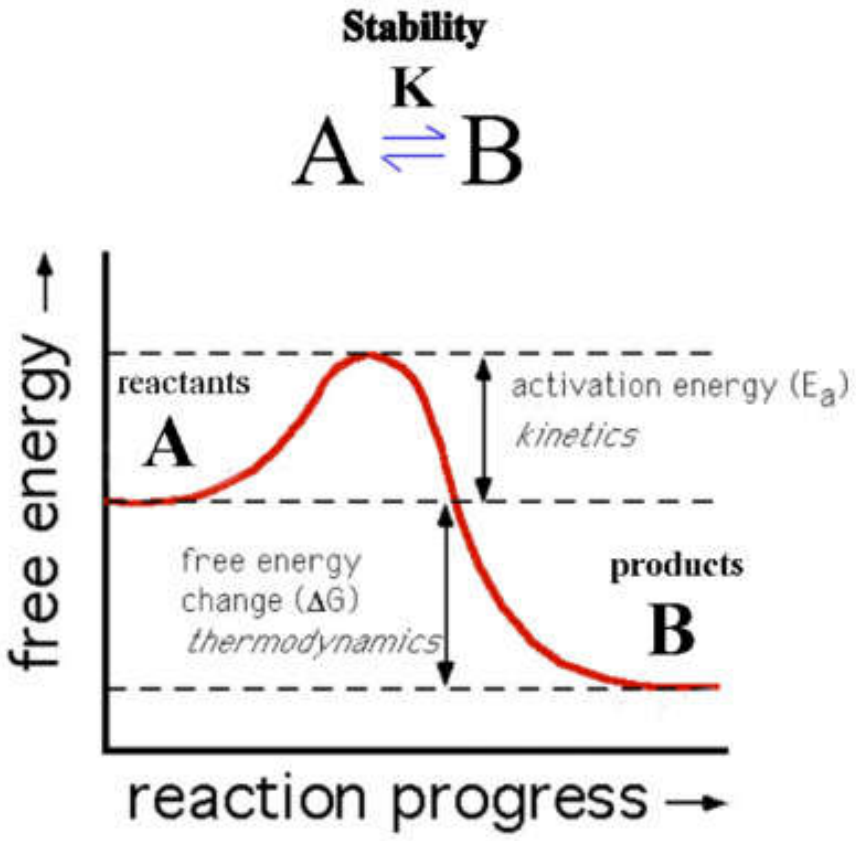
① $Fe^{2+} - e(\text{to } O_2) \xrightarrow{H_2O} Fe^{3+}$

② $Fe^{3+} + e(\text{from } S_2^{2-}) \xrightarrow{H_2O} Fe^{2+}$

③ $S_2^{2-} - e(\text{to } Fe^{3+}) + H_2O \rightarrow SO_3^{2-}/S_2O_3^{2-} + H^+$

④ $SO_3^{2-}/S_2O_3^{2-} + O_2 \rightarrow SO_4^{2-}$

فرآیندهای فارادی و غیر فارادی



- این فرایندها از قانون فارادی (Faraday's law) تبعیت می کنند .که در آن، واکنش یک مول ماده، شامل انتقال باری به اندازه $n \times 96{,}487$ کلمب می شود.

- در برخی شرایط، پتانسیل ایجاد شده در فرایند، باعث انتقال الکترون نمی شود. زیرا واکنش، از دیدگاه ترمودینامیکی یا سینتیکی قابل انجام نیست.

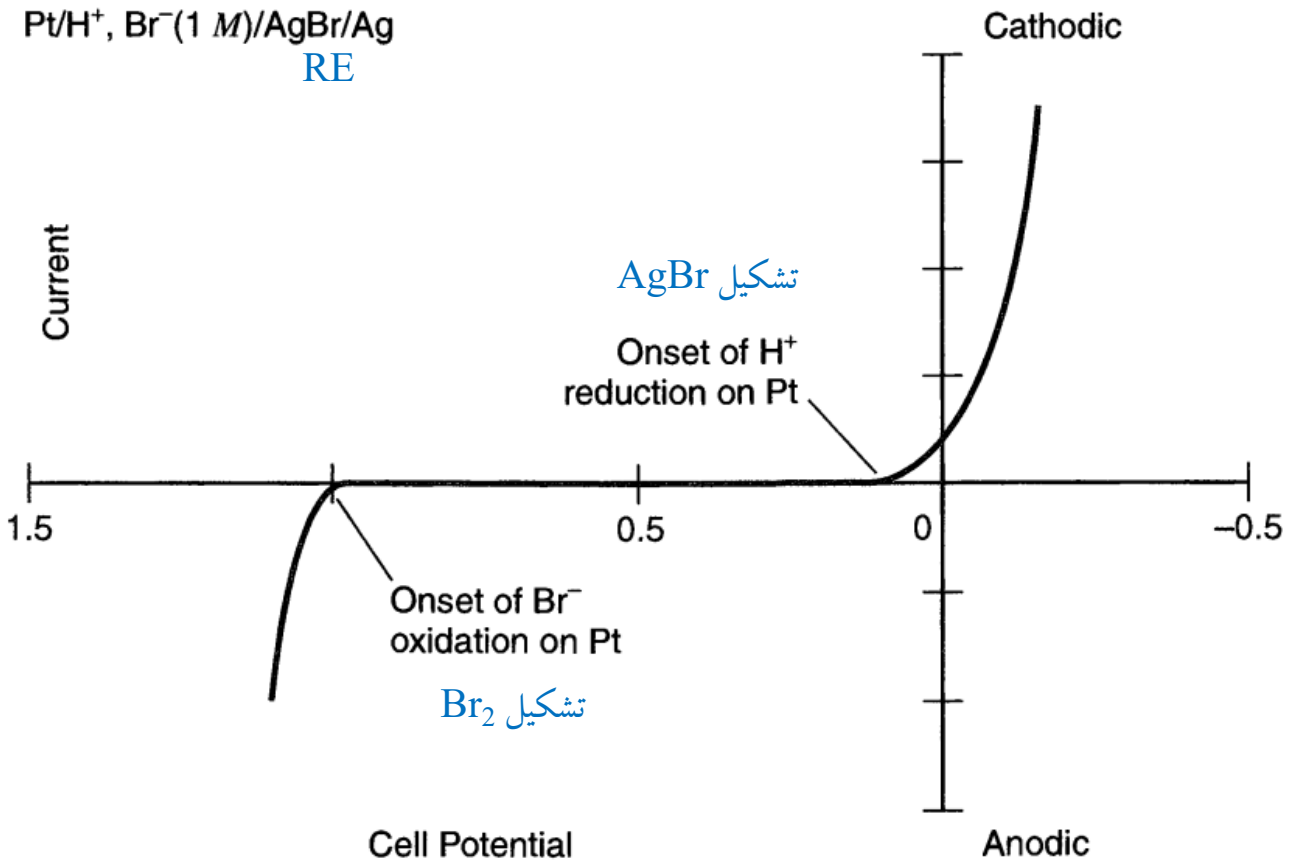
فرآیندهای فارادی و غیر فارادی

- در این حالت، فرایندهایی مانند جذب یا دفع رخ می دهد و باعث تغییر اینترفیس الکترود-محلول می شود.

- به اینگونه فرآیندها، غیر فارادی گفته می شود.

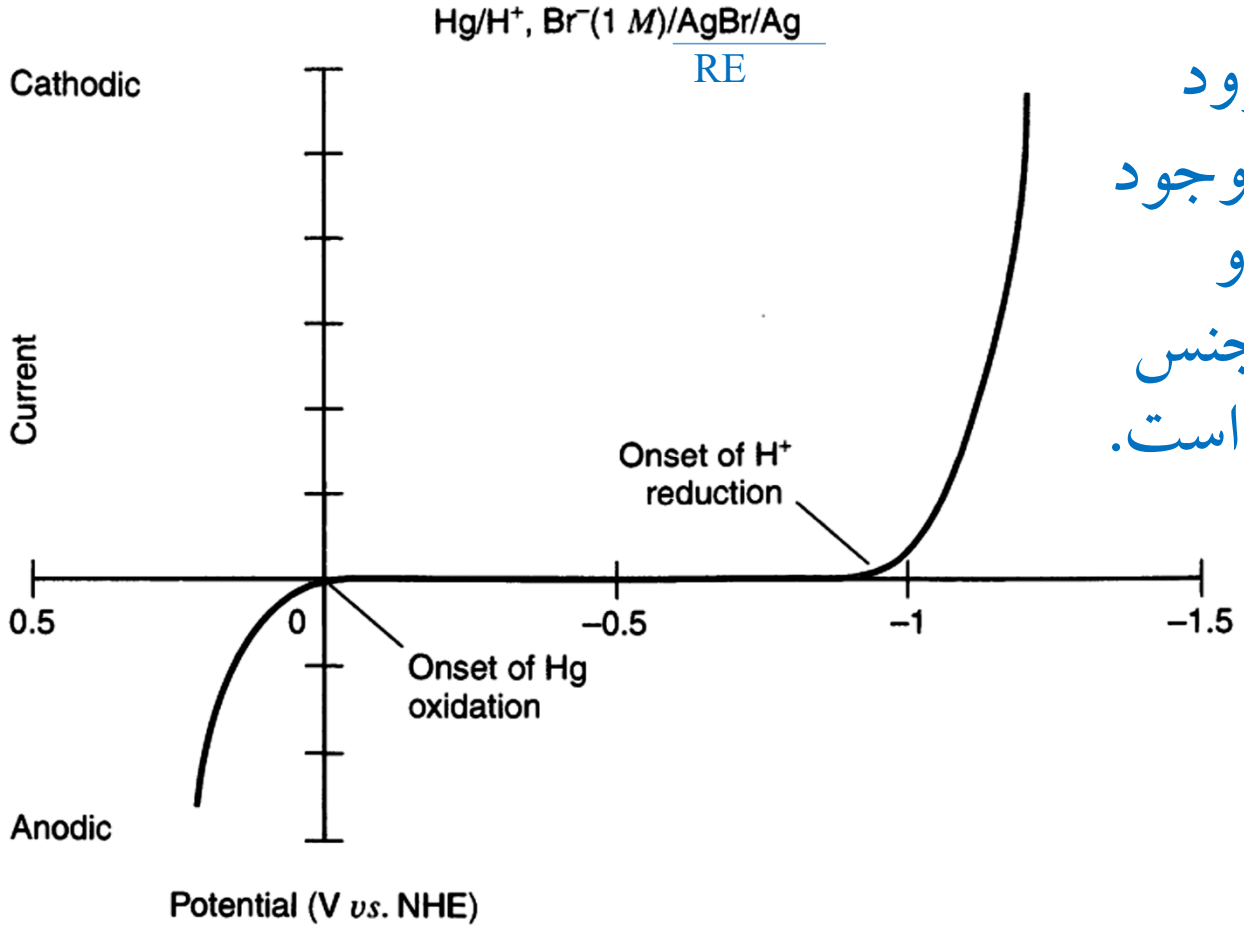
فرآیندهای فارادی و غیر فارادی

$$2H^+ + 2e \rightarrow H_2 \qquad -0.07\ \text{V } \textit{vs.}\ \text{the Ag/AgBr}$$



فرآیندهای فارادی و غیر فارادی

$$2H^+ + 2e \rightarrow H_2 \qquad -0.07\ \text{V } \textit{vs.}\ \text{the Ag/AgBr}$$



پتانسیل واکنش ها در الکترود کاری (WE) جیوه ای، با وجود مستقل بودن ترمودینامیک و پتانسیل های الکترودی از جنس الکترود کاری، تغییر کرده است.

علت؟

تغییر انرژی فعالسازی

فرآیندهای فارادی و غیر فارادی

- در یک واکنش الکترودی، هر دو فرایند رخ می دهند. ولی فرایندهای مورد نظر ما، فارادی هستند.

- لیکن، برای تحلیل دقیق انتقال الکترون و واکنش ها، تاثیر فرایندهای غیرفارادی هم باید در نظر گرفته شود.

فرآیندهای غیر فارادی

- **انواع پتانسیل پیل:**

✓پتانسیل ترمودینامیکی: برقراری این پتانسیل، به معنی عبور جریان از پیل نیست.

$$E_{\text{پیل}} = E_{\text{کاتد}} - E_{\text{آند}}$$

✓پتانسیل عملی: باعث عبور جریان الکتریکی از محلول می شود.

$$E_{\text{پیل}} = E_{\text{کاتد}} - E_{\text{آند}} - I.R + \eta_{\text{کاتد}} + \eta_{\text{آند}}$$

افت اهمی
مقاومت درونی پیل

پتانسیل های اضافی

فرآیندهای غیر فارادی

- در پیل گالوانیک:

$$E_{\text{عملی}} < E_{\text{ترمودینامیکی}}$$

- در پیل الکترولیتیک:

$$E_{\text{عملی}} > E_{\text{ترمودینامیکی}}$$

- وجود افت اهمی باعث کاهش چشمگیر پتانسیل پیل گالوانیک و افزایش اختلاف پتانسیل لازم برای فعالیت پیل الکترولیتیک می شود.

- منشاء دیگر پتانسیل عملی، پتانسیل اضافی است.

فرآیندهای غیر فارادی

- **پلاریزاسیون (Polarization)**

✓پلاریزاسیون، منشاء پتانسیل اضافی است.

✓در حالت ایده آل، باید بین پتانسیل و جریان یک رابطه خطی بر قرار باشد.

$$i = \frac{-E_{cell} + E_{cathode.}}{R} = \frac{E_{anode}}{R}$$

✓در صورتی که این رابطه غیر خطی شود، پیل پلاریزه شده است.

فرآیندهای غیر فارادی

- در حالت پلاریزه، برای ایجاد جریان i_1 متناسب با E_1، باید پتانسیلی اضافه بر E_1 به اندازه η اعمال نماییم.

$$\eta = E_2 - E_1$$

- پلاریزاسیون ممکن است روی سطح یک یا هردو الکترود ایجاد شود.