

الکتروشیمی در فرآوری مواد معدنی

پلاریزاسیون
جلسه هشتم



فرآیندهای غیر فارادی

❖ پلاریزاسیون (Polarization)

✓ پلاریزاسیون، منشاء پتانسیل اضافی است.

✓ در حالت ایده آل، باید بین پتانسیل و جریان یک رابطه خطی برقرار 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.

$$E_2 = E_1 + \eta$$

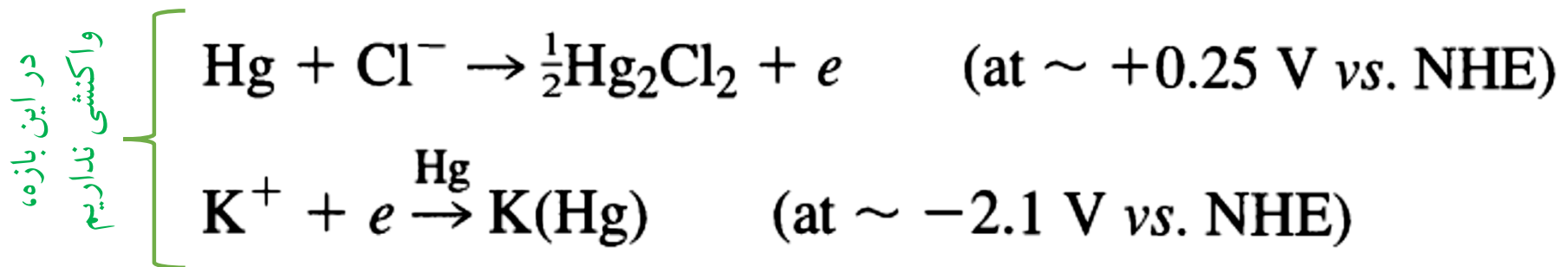
- پلاریزاسیون ممکن است روی سطح یک یا هر دو الکتروود ایجاد شود.

فرآیندهای غیر فارادی

• الکتروود پلاریزه ایده آل (IPE)

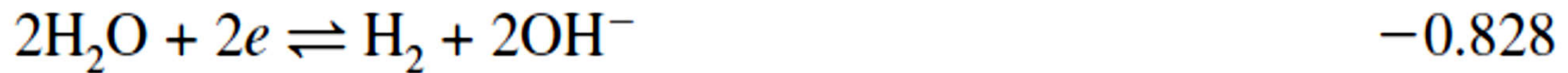
✓ الکتروودی که هر پتانسیلی به آن اعمال شود، هیچگونه انتقال الکترون در سطح مشترک الکتروود/محللول رخ نمی دهد.

✓ مثال: الکتروود جیوه در محلول پتاسیم کلرید عاری از هوا

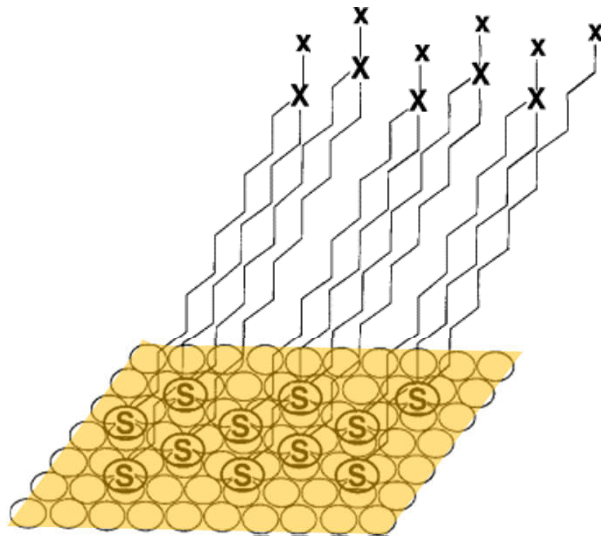


فرآیندهای غیر فارادی

- تنها واکنشی که ممکن است در این بازه پتانسیل برای این الکتروود و محلول رخ دهد، تجزیه آب است.



- این واکنش، بعلت سرعت بسیار کم، تقریباً جریانی تولید نمی کند.

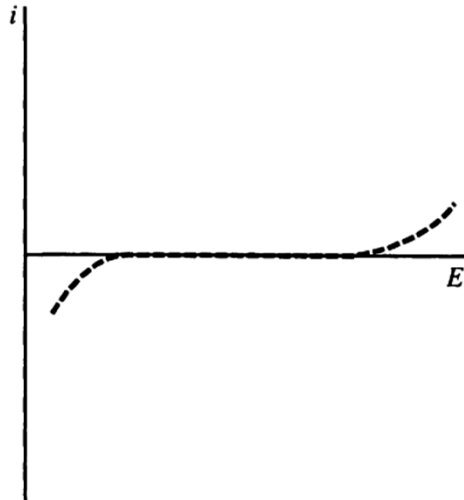


- تنها جریان فارادی، ممکن است در اثر واکنش ناخالصی های محلول با الکتروود تولید شود.

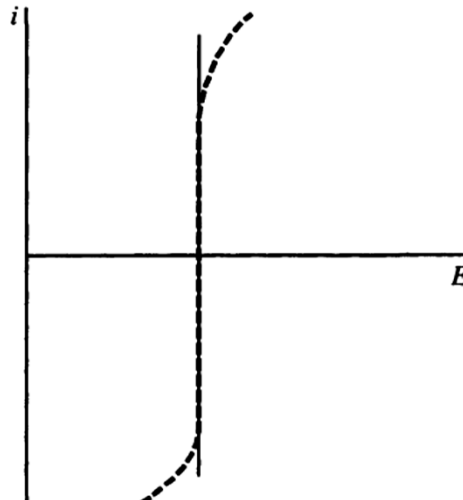
- مثال دیگر از الکتروود پلاریزه ایده آل: الکتروود طلا با پوشش تک لایه آلکان تیول

فرآیندهای غیر فارادی

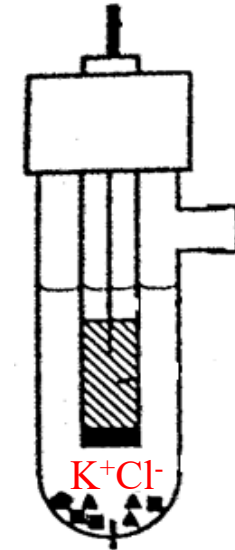
- الکتروود غیرپلاریزه ایده آل و پلاریزه ایده آل



(a) Ideal polarizable electrode



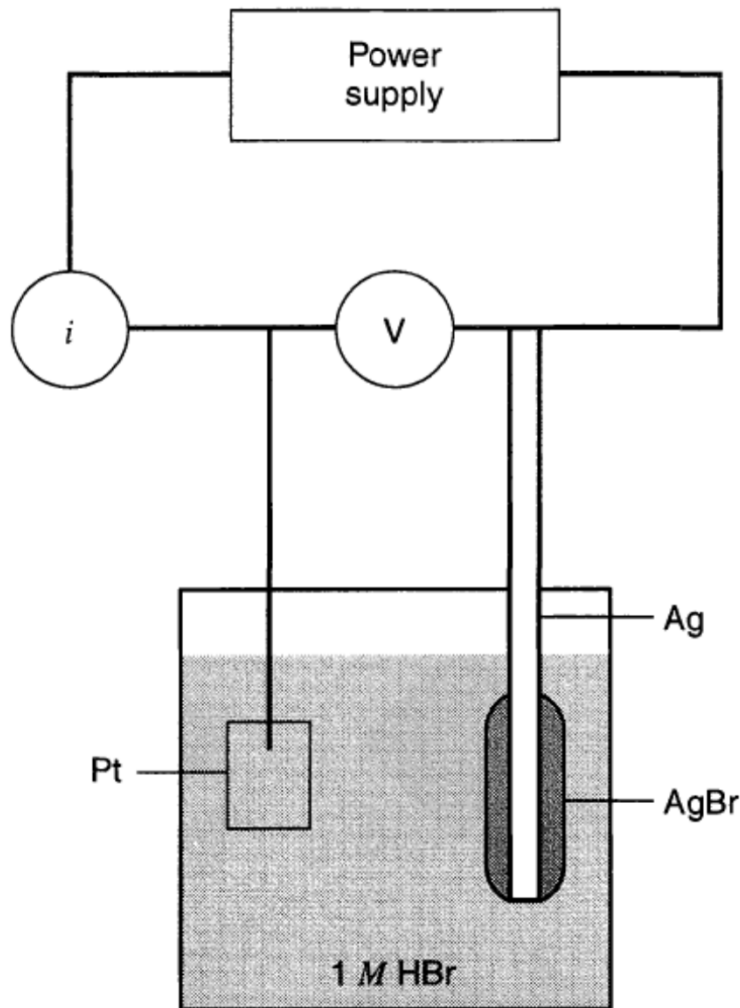
(b) Ideal nonpolarizable electrode



- الکتروودهای مرجع، غیر پلاریزه اند. یعنی در محدوده جریان خاص، پتانسیل آنها ثابت است.

فرآیندهای غیر فارادی

- مثلاً در مدار مقابل، از الکتروود مرجع **Ag/AgBr** استفاده شده است.



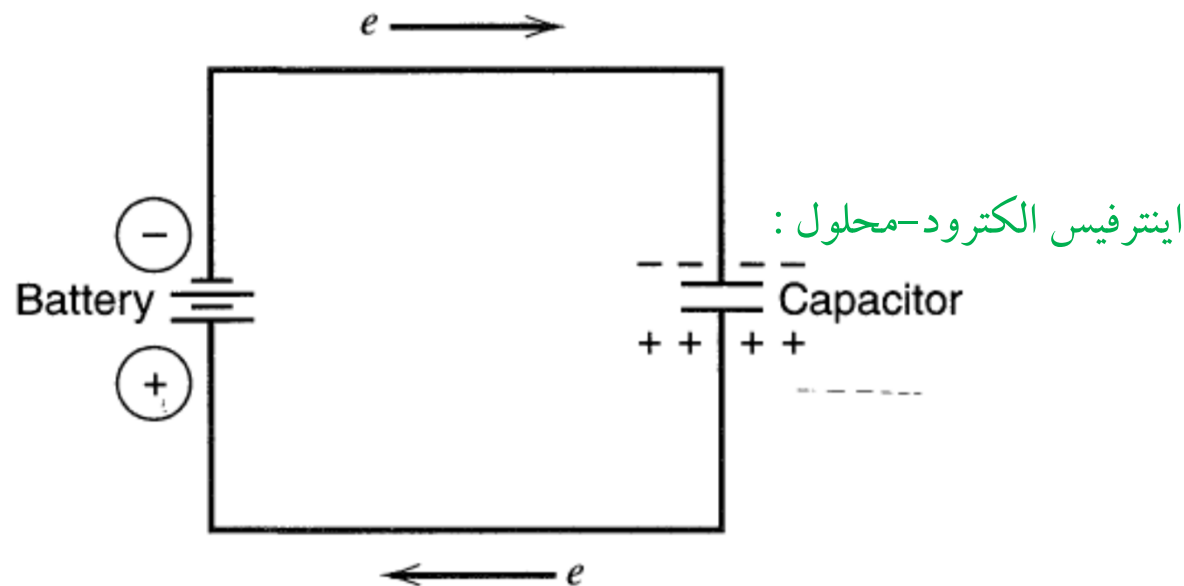
0 V vs. NHE or -0.07 V vs. the Ag/AgBr

- طبق رابطه نرنست، پتانسیل الکتروود مرجع تنها وابسته به یون Br^- است و غلظت این یون در الکتروود تغییر نمی کند.
- یعنی پتانسیل الکتروود همواره **ثابت** است.

فرآیندهای غیر فارادی

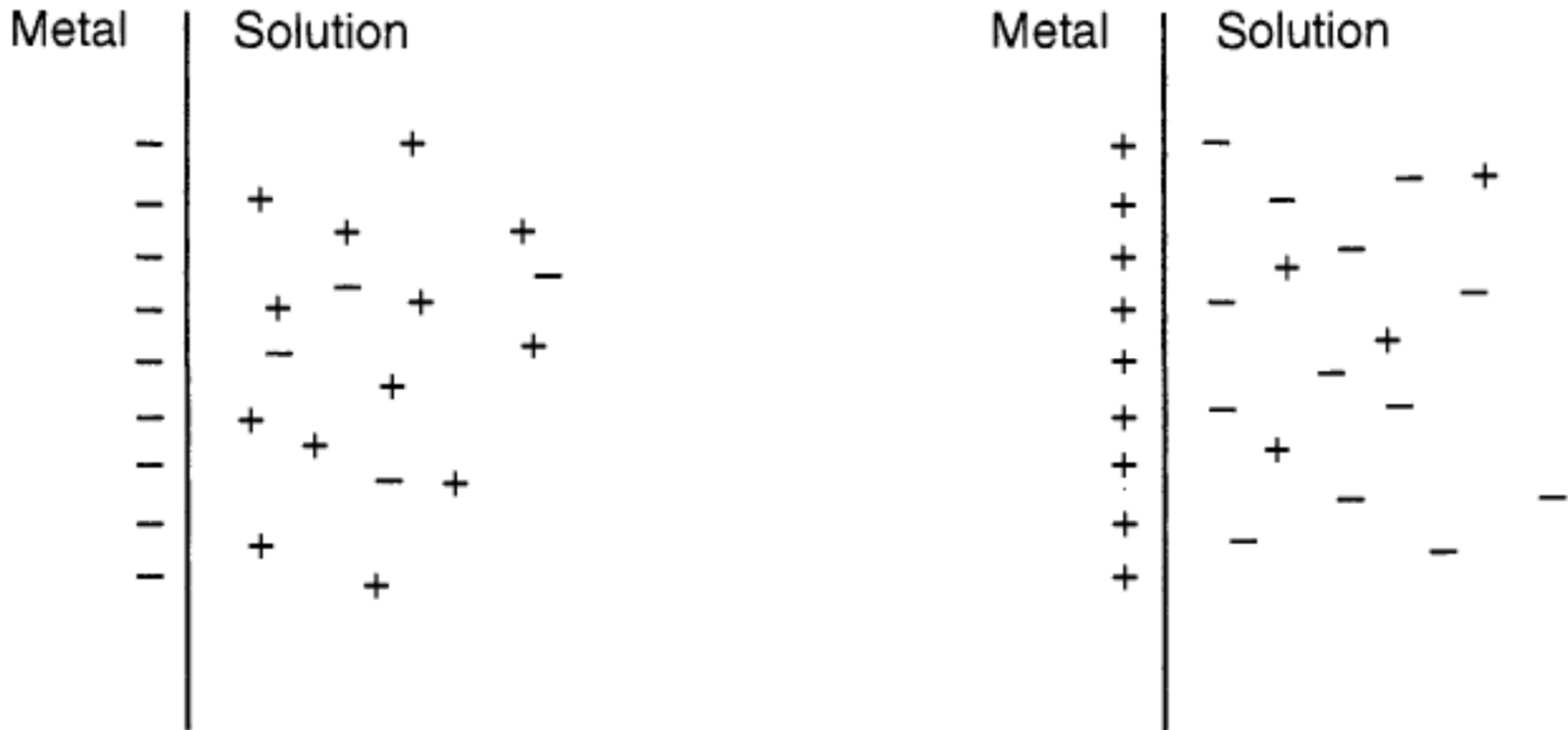
- به علت عدم عبور جریان از الکتروود پلاریزه در اثر تغییر پتانسیل، اینترفیس الکتروود-محلول بعنوان یک **خازن** عمل می کند.

$$\frac{q}{E} = C$$



فرآیندهای غیر فارادی

- اینترفیس محلول-الکتروود (دولایه الکتریکی) بعنوان یک خازن عمل می کند.



فرآیندهای غیر فارادی

- در پتانسیل معین، باری به اندازه q^M بر روی الکتروود و باری به اندازه q^S در محلول ایجاد می شود.

$$q^M = -q^S$$

- شارژ اطراف الکتروود، به صورت دانسیته بار نیز بیان می شود که عبارتست از:

$$\sigma^M = q^M/A \quad \mu\text{C}/\text{cm}^2$$