

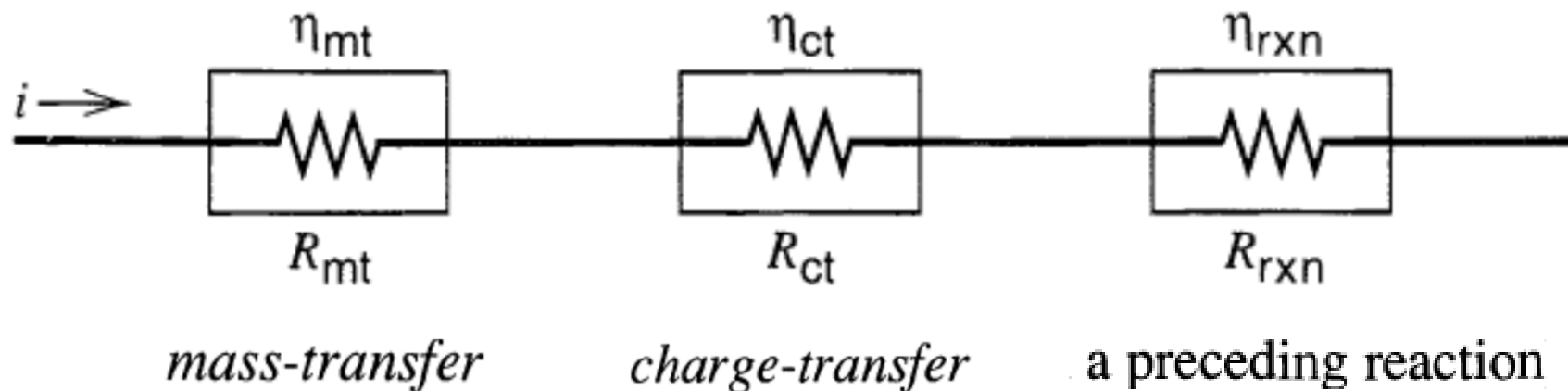
الکتروشیمی در فرآوری مواد معدنی

افت ایمی
جلسه دهم



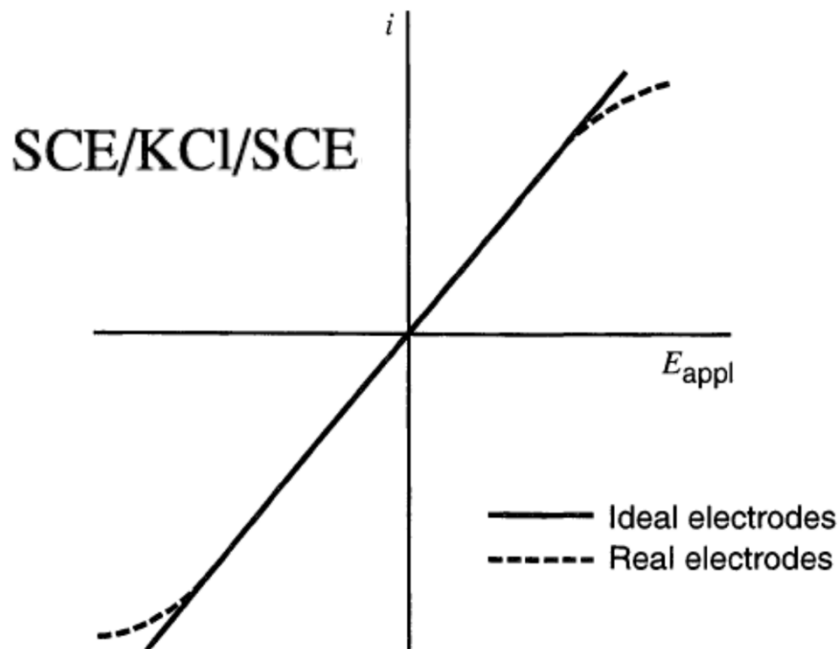
افت اهمی

- پتانسیل اضافی لازم جهت برقراری یک جریان معین در یک واکنش الکتروشیمیایی، تحت تاثیر **مقاومت های** ناشی از مراحل انجام یک واکنش است.

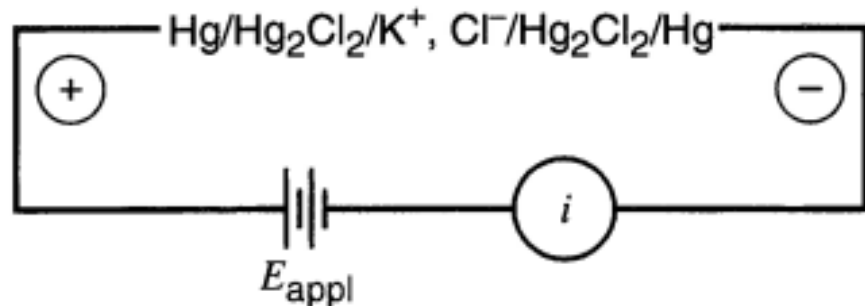


افت اهمی

- اگر در یک سلول الکتروشیمیایی از دو الکتروود مرجع (غیر پلاریزه ایده آل) استفاده کنیم چه اتفاقی خواهد افتاد؟
- در این حالت، تنها پتانسیل اضافی موجود، ناشی از مقاومت محلول الکترولیت خواهد بود.



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



افت اهمی

❖ مقاومت ناشی از محلول، چگونه بر پتانسیل سلول تاثیر گذار است؟

- پتانسیل مدار باز یک سلول با دو الکترود کادمیوم و استاندارد کالومل را در نظر بگیرید.

$$E_{eq,Cd} \text{ (about } -0.64 \text{ V vs. SCE)}$$

- پتانسیل مدار باز (OCP): عبارتست از تعیین پتانسیل سلول در حالتی که هیچ جریانی از آن عبور نکند (در حالت تعادل: پتانسیل رست).

افت اهمی

- در صورتیکه دو سر الکترودهای کالومل و کادمیوم به هم متصل شوند، **هیچ** **جریانی** از سلول عبور نخواهد کرد.
- در صورتیکه، پتانسیل مدار تا -0.8 **ولت** افزایش یابد، جریان برقرار خواهد شد.
 $-0.80 \text{ V (Cd vs. SCE)}$
- این مقدار پتانسیل، دو بخش می شود. یکی **پیشبرد واکنش** (0.7 V) که شامل پتانسیل مدار باز و اضافی است و دیگری، **مقاومت اهمی** محلول (0.1 V).
- یعنی **بخش اول**، باعث جاری شدن جریان می شود و جاری شدن جریان باعث ایجاد **بخش دوم** می شود.

افت اهمی

- بنابراین، می توان گفت:

$$E_{\text{appl}} (\text{vs. SCE}) = E_{\text{Cd}}(\text{vs. SCE}) - iR_s = E_{\text{eq,Cd}}(\text{vs. SCE}) + \eta - iR_s$$

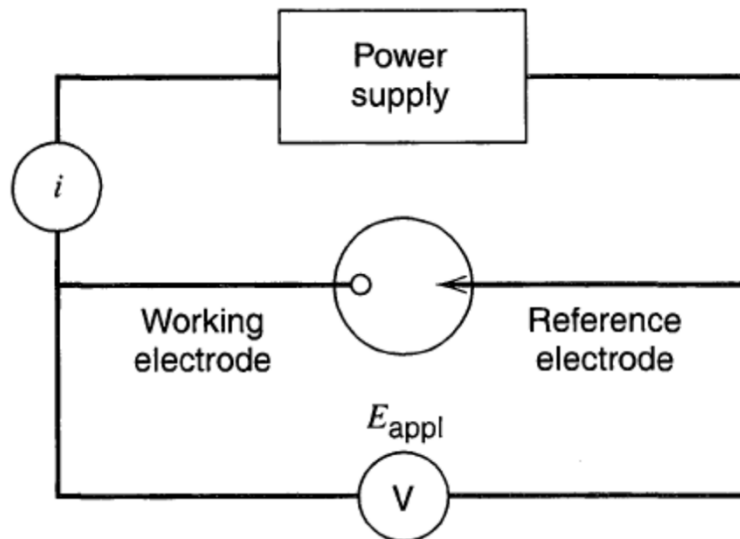
- در حالت **کاتدی** (الکتروود کاری کاتد باشد)، علامت هر دو بخش، **منفی** و در حالت **آندی**، علامتها **مثبت** هستند.
- **پتانسیل ناشی از مقاومت محلول**، جزئی از پتانسیل اضافی **نیست** زیرا از ویژگیهای محلول است و ربطی به خود واکنش الکتروشیمیایی ندارد.
- **این پتانسیل** را می توان کاهش داد.



افت اهمی

- در حالت هایی که مقاومت محلول سل الکتروشیمیایی خیلی زیاد باشد (در حد مگا اهم)، باید از الکترودهای کاری خیلی کوچک استفاده کرد که به آنها *ultramicroelectrode* گفته می شود.

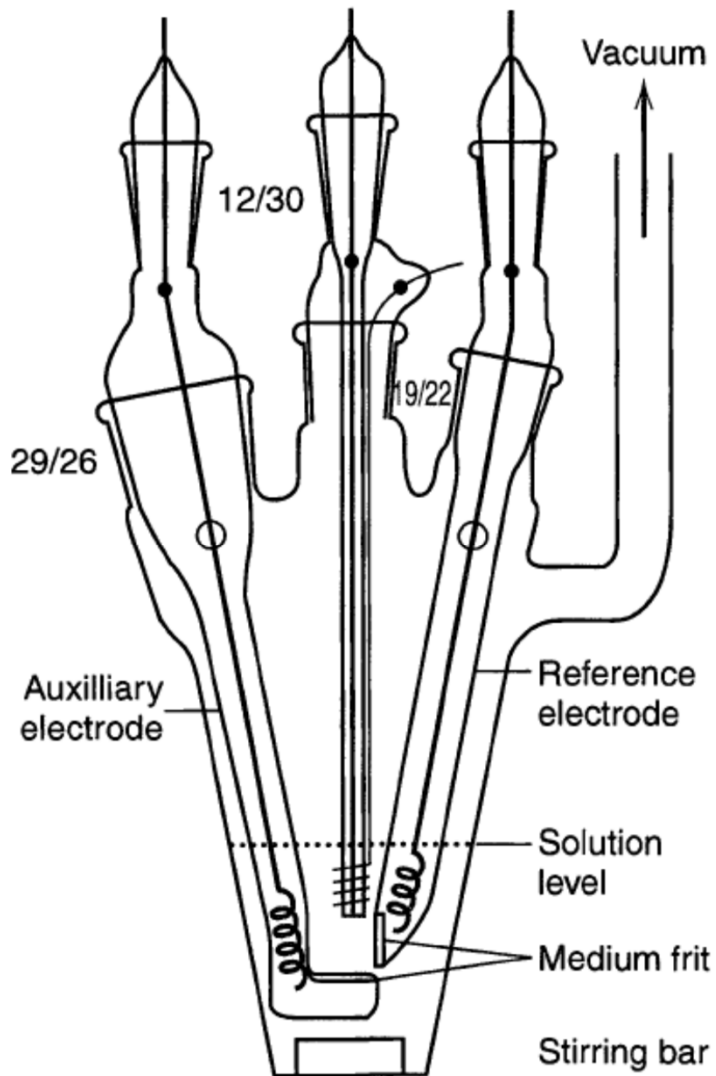
- در این حالت، جریان عبوری در حد **نانو آمپر** است که باعث کاهش پتانسیل اهمی خواهد شد.



افت اهمی

- راه حل دیگر، استفاده از یک سلول سه الکترودی است.

- این نوع سلول، علاوه بر الکترود مرجع (RE) و الکترود کاری (WE)، دارای یک الکترود کمکی نیز هست.



Auxiliary electrode

یا

Counter electrode (CE)