**Лекция 14** **Теоретическое обоснование поляризации, виды поляризации, теоретические основы концентрационной поляризации.**

**Цель:** дать классификацию видов поляризации и обосновать концентрационную поляризацию

ЭЛЕКТРОДНАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ

Если через электрохимическую систему пропустить электрический ток, то система из равновесного состояния переходит в неравновесное состояние и значение электродного потенциала принимает другое значение, чем Ерав. Это явление, а также разность Еi-Ep=η- называют поляризацией, причем, величина анодного электрода становится более положительной, чем равновесный и анодную поляризацию обозначает со знаком +η;

Значение потенциала катода смещается в более отрицательную область потенциалов и катодная поляризация обозначается -η. Поляризация очень сильно зависит от плотности тока и чем выше i, тем выше η.

Любой электродный процесс состоит из нескольких стадии:

1.Транспорт потенциалопределяющих частиц к поверхности электрода или продуктов реакции в объем раствора.

2. Собственно электрохимическая реакция разряда или ионизации.

3. Фазовые превращения (появление новой твердой или газовой фазы и т.д.)

4. Предшествующие или последующие химические реакции основному электродному процессу.

Каждая из этих стадии может быть лимитирующей и в целом поляризацию связывают с тормозящим эффектом самой медленной стадии. В зависимости от этих стадий различают четыри вида поляризации:

1. Диффузионная поляризация, если лимитирующей стадией является транспорт частиц и обозначают ηд.
2. Электрохимическая поляризация, если лимитирующая стадия сама электрохимическая реакция. ηэ.
3. Фазовая поляризация, если медленная стадия образование новой фазы, ηф.
4. Реакционная поляризация, если медленной стадией являются какие–то побочные процессы, ηр.

В целом поляризацию электродного процесса представляют как :

η = ηд+ ηэ+ ηф+ ηр

В каждом конкретном случае может быть преобладание одной из них, которое и отвечает в целом за поляризацию всего процесса.

Поляризация играет большую роль в электродных процессах и во многом определяет электрохимические характеристики реальных процессов.

В некоторых случаях под влиянием различных факторов может увеличиваться скорость лимитирующий стадии, что приводит к понижению потенциала электрода и это явление называют деполяризацией (это м.б. Т, Р и т.д.)

**Диффузионное перенапряжение**

Диффузионная поляризация наблюдается, когда скорость электрохимической реакции большая и она контролируется доставкой потенциалопределяющих частиц, то есть лиммитирующей стадией является транспорт частиц к поверхности электрода. Транспорт осуществляется за счет диффузии (υ0), миграции υм (под действием электрического поля) и конвекции (υк)(за счет потока жидкости). В современной теории диффузионной поляризации, предложенной Нернстом и дополненной Бруннером учитываются только υд и υм.

Конвекцию учитывают, применяя к вращающемуся дисковому электроду. Рассмотрим теорию Нернста и Бруннера на примере следующей системы.

М/Мn+ ,C/M (1) уравнение Нернста для равновесных процессов, протекающих на электродах :

на катоде : Мn++ne→M

на аноде: М → Мn++ne, запишется Ер=Е0+RT/nF·lnC.

На катоде концентрация Мn+ со временем уменьшается , т.к. ионы металла выступает в электрохимическую реакцию, а на аноде концентрация Мn+ -увеличивается. При этом скорость электрохимической реакции зависит от скорости доставки потенциалопределяющих частиц. Скорость катодного процесса пусть будет υк. Транспорт потенциалопределяющих частиц к катоду осуществляется за счет скорости υм, она постоянна при данной плотности тока и υд, которая в начале будет незначительна, а со временем будет расти, т.к. концентрация Мn+ у электрода будет меньше, чем в объеме. Когда наступит стационарное состояние, то скорость транспорта частиц к электроду будет равна скорости их разряда, по при этом концентрация Мn+ у катода будет меньше, а у анода больше, чем в объеме раствора и системе (І) перейдет в систему (ІІ):

М/ СА ¦ Мn+, С ¦ Ск/М и для катодного процесса уравнение Нернста запишется:

Еi=Е0+RT/nF·lnCk.

Разность потенциалов под током и равновесного соответствует диффузионной поляризации:

η= Еi- Еp= RT/nF·ln(Ck/C)

Все концентрационные изменения протекают вблизи электродов в диффузионной части двойного электрического слоя.

При стационарных условиях: υк= υд+ υм (3)

Скорость катодного процесса выразим из основного кинетического уравнения i=nFυk; υk=i/nF;

Cкорость миграции составляет часть скорости катодного процесса, т.е.

υм=t+ּυk=t+ ּi/nF;

Cкорость диффузии определим из І уравнения Фика

υд=Дּdc/dх , где Д- коэффициент диффузии, х- координата, вдоль которой изменяется концентрация С. Но dc/dх =(C-Ck)/ δ, где δ-толщина диффузионного слоя. υд=Дּ(C-Ck)/ δ

Подставим все значение в уравнение (3) и найдем Ск

 ; Ck=C- 

Теперь подставим значение Ск в уравнение Нернста:

Ei=E0+  , а так как ηд=Ei-Ep,

ηд=- это уравнение катодной поляризации и из нее видно, что ηд меньше чем равновесный и смещен в более отрицательную область потенциалов (-).

Для анодной поляризации:

Eа=E0+ , а поляризация запишется как:

ηaд=. Это уравнение анодной поляризации и ее значение смещено в положительную область потенциалов, чем равновесный и имеет знак (+) .

Анализ этих уравнений показывает, что в целом диффузионное перенапряжение растет с увеличением i и с уменьшением концентрации ионов в растворе.

Литература

1. Оспанова А.К., Шабикова Г.Х., Сыздыкова Л.И. Теории и проблемы физической химии. Алматы. Изд-во КазНУ им. Аль-Фараби. 2021. С.191

2. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. М.: Высшая школа, 2003.-527. 193 экз.

3.Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. Электрохимия. – М.: Химия, Колос С, 2006. – 672 с..25 экз.