**25-ДӘРІС**

**Тақырып**: Шоғырлану поляризациясының теориялық негіздері.

**Мақсаты**: Шоғырлану поляризациясының теориялық негіздерін негіздеу.

**Концентрациялық (диффузиялық) үйектелудіңтеориялықнегіздері**

Электрхимиялық реакция жылдамдығыүлкенболғанжағдайдадиффузиялықүйектелубайқалады, ол потенциал анықтаушыбөлшектердіңтасымалдануыменбайланысты, яғнишектеушісатыбөлшектердің электрод бетінетасымалдануыболыптабылады. Тасымалданудиффузияның (υ0), миграцияныңυм (электрөрісініңәсерінен) жәнеконвекцияның (υк) (сұйықтыңағымы) әсеріненболады. Диффузиялықүйектелудің Нернст ұсынғанжәнеБруннертолықтырғанзаманауитеориясындатек υджәнеυмқарастырылады. Конвекция айналмалыдиск электродтарынағанақолданылады.

Нернст жәнеБруннертеориясынкелесіжүйеніңмысалындақарастырайық:

 М/Мn+,C/M (4.16)

Электродтарда жүретін тепе-теңдік процестердің химизмін жазайық:

катодта: Мn++ne→M;анодта: М → Мn++ne, Нернст теңдеуікатодтық процесс үшінбылайжазылады:

Е*m-m*=Е0+RT/nF·lnC.

Катодта электрхимиялықреакцияғатүсетіндіктенметаллиондарыМn+уақытөтісіменазаяды, аланодтакөбейеді. Бұлкездеэлектрхимиялықреакцияныңжылдамдығыпотенциаланықтаушыбөлшектердіңтасымалданыпкелужылдамдығыменанықталады.

Катодтықпроцестіңжалпыжылдамдығының υкөзгерісінқарастырайық. Потенциаланықтаушыбөлшектердіңкатодқатасымалдануы υмжәне υджылдамдықтарыарқылыіскеасады, υм- жылдамдықберілгентоқтығыздығындатұрақты, ал υд – жылдамдықалғашындашамалыболып, содансоңуақытөтісімен, металлиодарының (Мn+) концентрациясыерітіндікөлемінеқарағандаэлектродтаазаятындықтан, өседі. Жүйедестационарлытепе-теңдікорнағандабөлшектердіңэлектродқатасымалданужылдамдығыолардыңразрядтанужылдамдығынатеңеседі, бірақбұлкездеМn+концентрациясыкатодтаазайып, анодтаерітіндігеқарағандакөбейеді, сөйтіпжүйе (1) жүйе (2)-гекөшеді:

М/СА¦ Мn+, С ¦ Ск/М (4.17)

бұлжүйедегікатодтықпроцессүшінНернсттеңдеуібылайжазылады:

 Еi=Еo+RT/nF·lnCk.

Тоқ әсері кезіндегі потенциал мен тепе-теңдік потенциалдың айырмасы диффузиялық (концентрациялық) үйектелуге тең:

η= Еi- Еp= RT/nF·ln(Ck/C)

Концентрацияныңбарлықөзгерістеріэлектродтардыңмаңындағықосэлектрлікқабаттыңдиффузиялықбөлігіндеөтеді. Стационарлыжағдайда:

υк= υд+ υм (4.18)

Катодтықпроцестіңжылдамдығыннегізгікинетикалықтеңдеу (i=nFυk) бойынша жазсақ:

υk=i/nF

Миграция жылдамдығы катодтық процесс жылдамдығының бір бөлігін құрайды, яғни

υм=t+ּυk=t+ּi/nF

Диффузия жылдамдығын Фиктың 1-ші теңдеуінен анықтасақ:

υд=Dּdc/dх ,

мұндаD- диффузия коэффициенті, х- концентрацияның (С) өзгерукоординатасы. Ал dc/dх =(C-Ck)/δ, мұндағыδ– диффузиялыққабаттыңқалыңдығы, С - бастапқы концентрация,Ck- катод маңындағы концентрация.

υд=D(C-Ck)/δ

Барлықмәндерді (3)-теңдеугеқойып, Ск-нытабамыз:

 ;

Ck=C- ,

мұнда К=.

ЕндіСк-ныңмәнінНернстеңдеуінеқойсақ:

Ei=Eo+  ,

алηд=Ei-Ep болатындықтан теңдеу былай жазылады:

ηд= (4.19)

бұл (4.19)-теңдеу – катодтықүйектелутеңдеуі, теңдеуденηд – үйектелупотенциалдыңтеріс (-) облысынаығысқанынкөреміз.

Анодтықүйектелуүшін:

Eа=Eo+ ,

ал үйектелудің теңдеуі:

ηaд= (4.20).

Анодтық үйектелу тепе-теңдік потенциалға қарағанда потенциалдың оң облысына қарай ығысқан (+).

Бұлтеңдеулертоқкүшінің (i) өсуімен және ерітіндіде иондардың концентрациясыныңазаюымендиффузиялық аса кернеудіңөсетінінкөрсетеді.

Литература:

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

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

3. П.Эткинс, Дж.деПаула. Физическая химия.М:МИР.2007.-с.494.