**№ 26-ДӘРІС**

**Тақырып**: Электрохимиялық поляризацияның теориялық негіздері.

**Мақсаты**: Электрохимиялық поляризацияның теориялық негіздерін негіздеу.

**Электрхимиялық үйектелудің теориялық негіздері**

Егер шектеуші саты химиялық реакцияның өзі болса, онда мұндай аса кернеуді электрхимиялық деп атайды. Электрхимиялық үйектелудің теориясы ХХ-ғасырдың 30-40 жылдарында жасалды. Авторлары: М.Фольмер, Т.Эрдей-Груз, Л.Н.Фрумкин. Фольмер-Эрдей-Груз теориясын қарастырайық. Теория электролиттердің концентрлі ерітінділеріне, адсорбция болмаған жағдайда қолданылады. Теорияны жасауды химиялық реакция жылдамдығының электрхимиялық реакцияның активтену энергиясына тәуелділігі пайдаланылды.

Катодта мынадай реакция жүрсін:

Ox+ne↔Red немесе А + ne = В

Шарт бойынша, реакциямен қосарласатын басқа реакциялар жүрмейді. Олай болса, күрделі реакциялар кинетикасы бойынша жалпы жылдамдық былай жазылады:

 ; болатындықтан ,

,

мұнда Е1 және Е2 – тура және кері электрхимиялық реакцияның активтену энергиясы; А1 және А2 – осы реакциялардың экспонента алдындағы көбейткіштері.

Алайда электрхимияда жылдамдық тоқ тығыздығымен анықталатынын білеміз, яғни

,

олай болса электрхимиялық реакцияның жалпы жылдамдығы тең:

, (4.32)

Фольмер және Эрдей – Груз теориясы бойынша, электрхимиялық реакцияның активтену энергиясы екі құрамдас бөліктен тұрады: және - жүйеде электр тоғы жоқ кездегі активтену энергиясы және ΔЕ1 және ΔЕ2 - электр тоғы бар кездегі активтену энергиясы, яғни *Еа* электродтық потенциалдар туғызатын электр өрісіне байланысты.

Электрхимиялық реакция катодта жүретіндіктен тура реакцияның жылдамдығы өсіп, кері реакцияның жылдамдығы азаяды, демек тура реакцияның активтену энергиясы ΔЕ1-ге азаяды, ал кері реакцияның активтену энергиясы ΔЕ2-ге өседі, сонда

 және  (4.33)

Тура реакцияның үдеуіне электр өрісінің жалпы энергиясының () -бөлігі әсер етеді, ал кері реакцияның баяулануына - , мұнда - электрон тасымалдану коэффициенті, 0<α<1. Сонда (4.33)-теңдеуді былай жазамыз:

,

(4.33а)   
Катодтық потенциалдың шамасы теріс болатындықтан, (2а) - теңдеулер былай жазылады:

Бұл мәндерді (4.32)-теңдеуге қоямыз:

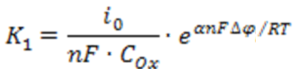
* . (4.34)

Тұрақты температура және тұрақты қысым кезінде мен ара қатынасы, сондай ақ мен ара қатынасы жылдамдық константасы К1 және К2 –ге тең, сонда

(4.35)

Тепе-теңдік күйде: , сонда катодтық және анодтық процестер үшін жазамыз:

, бұл теңдеуден константа К1 тең:



және, ал константа К2 тең:

. (4.36)

мен мәндерін (4.35)-теңдеуге қойсақ, аламыз:

(4.37)

Тоқ әсеріндегі потенциал мен тепе-теңдік потенциалдың айырмасы:   
ϕ*т-т*- ϕ =Δϕ=η - үйектелуді беретіндіктен, (4.35)-теңдеуді былай жазамыз:

,

мұнда - аса кернеу.

Егер электрхимиялық жүйеге едәуір көп тоқ жіберетін болсақ жүйе тепе-теңдік күйден айтарлықтай ауытқиды, сол кезде болатындықтан -ны ескермеуге болады, сондықтан

және. (4.38)

Бұл теңдеулерді логарифмдесек:

(-) Δк = -  (4.39)

(+) Δа =+ (4.40)

бұл екі теңдеу жалпы түрде былай жазылады:

*±Δ=а+b⋅lni* (4.41)

мұнда а – коэффициент, ол тоқ тығыздығы 1 А/см2–қа тең кездегі электродтық үйектелуді сипаттайды, электрод табиғатына тәуелоді; b – коэффициент, ол электрхимиялық реакцияның механизміне (сатыларына) және температураға тәуелді.

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.