Курс «Теории и проблемы физической химии»

Лекция № 14

Тема: Поляризация, виды поляризации, причины поляризации. Теоретические основы концентрационной поляризации.

Цель: Обосновать поляризацию и теоретические основы концентрационной поляризации.

#### Электродная поляризация

Электродная поляризация - это отклонение значения электродного потенциала от равновесного при пропускании через электрохимическую систему постоянного электрического тока.

**Идеально не поляризуемые электроды**

Если пропускаемый через электрохимическую систему постоянный ток расходуется только на электрохимическую реакцию и не нарушает строение двойного электрического слоя, то такие электроды называют идеально не поляризуемыми.

Поляризуемые электроды

Если пропускаемый через электрохимическую систему ток расходуется на изменение строения двойного электрического слоя и самой электрохимической реакции – то такие электроды называются поляризуемыми.

В общем случае – все электроды подвергаются в той или иной степени поляризации.

**Поляризационные кривые**

Зависимость значения электродного потенциала от величины пропускаемого тока (i) называют поляризационной кривой (рисунок).

η

С

#### Рисунок – Поляризационная кривая при выделении водорода на катоде

Если поляризации подвергается катод – этот процесс называют катодной поляризацией, и значение электродного потенциала смещается в более отрицательную область потенциалов и поляризация .

Если поляризации подвергается анод – анодная поляризация и потенциал смещается в более положительную область: .

**Причина поляризации**

Причину поляризации связывают с природой лимитирующей стадии электродного процесса и в зависимости от этого различают концентрационную и электрохимическую поляризации.

**Концентрационная поляризация**

Концентрационная поляризация возникает тогда, когда лимитирующей стадией электродного процесса является доставка потенциалопределяющих частиц к поверхности электрода.

Распределение потенциалопределяющих ионов у поверхности электрода, когда скорость диффузии мала по сравнению со скоростью электрохимической реакции схематически можно представить (рисунок):

##### C

m

Cэ = C0

C = C0

CK

Ca

m

δ

δД

Рисунок – Изменение концентраций потенциалопределяющих частиц при диффузионной поляризации

где δ - толщина двойного электрического слоя (ДЭС); δD – диффузионный слой, где имеются «+» и «-» частицы в тепловом движении, который отличается от диффузионной части ДЭС; Сэ – концентрация частиц вблизи с ДЭС; С0 – общая концентрация частиц в растворе.

Концентрационная поляризация связана с изменением концентрации потенциалопределяющих частиц вблизи электрода и характеризуется диффузионным током, который определяют из II уравнения Фика:

 (1)

На основании уравнения (1) можно найти концентрацию частиц вблизи двойного электрического слоя:



Из этого следует, что при концентрационной поляризации Сэ будет всегда меньше С0 и тем больше, чем больше плотность диффузионного тока (i), при этом значение электродного потенциала зависит от Сэ и С0; при равновесии электродный потенциал:

εр = ε0 +,

а под током εi = ε0 +

### Тогда концентрационную поляризацию (ΔYк) можно записать:



т.е. ΔYk = f(Сэ, С0).

Предлагаемая 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.де Паула. Физическая химия.М:»Мир».2007. -494. 20 экз.