**Лекция 3. Теоретические основы концентрационной (диффузионной) поляризации**

**Цель: объяснить основные положения концентрационной поляризации.**

Диффузионная поляризация наблюдается, когда скорость электрохимической реакции большая и она контролируется доставкой потенциал определяющих частиц, то есть лимитирующей 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)

Запишем химизм равновесных процессов, протекающих на электродах :

на катоде : Мn++ne→M; на аноде: М → Мn++ne, и уравнение Нернста для катодного процесса запишется:

Ер=Е0+RT/nF·lnC.

На катоде концентрация Мn+ со временем уменьшается, т.к. ионы металла вступают в электрохимическую реакцию, а на аноде концентрация Мn+ -увеличивается. При этом скорость электрохимической реакции зависит от скорости доставки потенциал определяющих частиц.

Рассмотрим изменение общей скорости катодного процесса υк. Транспорт потенциал определяющих 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, но при этом концентрация Мn+ у катода будет меньше, а у анода больше, чем в объеме раствора и система (1) перейдет в систему (2):

М/ СА ¦ Мn+, С ¦ Ск/М (2)

и для катодного процесса в этой системе уравнение Нернста запишется:

Еi=Е0+RT/nF·lnCk.

Разность потенциалов под током и равновесного соответствует диффузионной (концентрационной) 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, С – исходная концентрация, Ck - концентрация вблизи катода.

υд=Дּ(C-Ck)/ δ

Подставим все значение в уравнение (3) и найдем Ск

 ; Ck=C- , где К=.

Теперь подставим значение Ск в уравнение Нернста:

Ei=E0+  , а так как ηд=Ei-Ep,  то уравнение запишется:

ηд=- (4)

Это уравнение (4) катодной поляризации и из нее видно, что поляризации ηд смещена в более отрицательную область потенциалов (-).

Для анодной поляризации:

Eа=E0+ , а поляризация запишется как:

ηaд=