

примесей и др. Выяснение природы наиболее медленной стадии электродного процесса, установление вида перенапряжения является главной задачей электрохимической кинетики.

§ 183. Диффузионное перенапряжение

Диффузионное перенапряжение связано с транспортом участников реакции. Транспорт указанных веществ осуществляется за счет: 1) *миграции* заряженных частиц; 2) *диффузии*, возникающей при различной концентрации вещества около электрода и в массе электролита; 3) *конвекции* — перемещения вещества вместе с потоком движущейся жидкости. В общей теории диффузионного перенапряжения, предложенной Нернстом и Бруннером, учитываются только миграция и диффузия. Влияние конвекции рассматривается в настоящее время в применении к определенным видам электродов — плоскому, вращающемуся дисковому и некоторым другим.

Теорию диффузионного перенапряжения целесообразно рассмотреть на примере системы



протекание тока через которую приводит к возникновению процессов

$M^{z+} + ze^- \rightarrow M$ (на катоде), $M \rightarrow M^{z+} + ze$ (на аноде) и изменению концентрации ионов M^{z+} в приэлектродных слоях электролита. Это изменение связано с отставанием скорости транспорта потенциалопределяющих веществ от скорости электродного процесса, которое наблюдается до установления стационарного состояния. При подаче тока на катоде идет разряд катионов M^{z+} с постоянной скоростью v_k , обусловленной заданной плотностью тока, и их концентрация около электрода уменьшается. Транспорт катионов к катоду осуществляется миграцией, скорость которой v_m в данном электрическом поле постоянна, и диффузией, скорость которой v_d с течением времени изменяется. Вначале она будет малой, так как разность между концентрацией ионов у электрода и в массе электролита очень мала. При этом $v_d \ll v_k$. С течением времени концентрация катионов у электрода уменьшается (за счет электродного процесса), а скорость диффузии возрастает. При достижении стационарного состояния скорость транспорта ионов к электроду и скорость их разряда становятся одинаковыми, однако концентрация их у катода c_k будет меньше, чем в массе электролита. Аналогичным путем можно показать, что при пропускании тока через систему (I) концентрация катионов M^{z+} у анода повышается по сравнению с их концентрацией в массе раствора. Таким образом, под током система (I) переходит в новое состояние, в котором $c_a > c > c_k$:



Переход к более высоким значениям плотности тока при достижении стационарного состояния в системе будет сопровождаться понижением c_k (рис. 175) и ростом c_a . Поскольку при протекании тока