**Лабораторная работа № 2**

**Определение кинетических характеристик процесса электролиза меди.**

**Законы электролиза.**

Зависимость между количеством прошедшего через раствор электричества и количеством прореагировавшего на электроде вещества при электролизе устанавливается законами Фарадея.

**Первый закон Фарадея.** Количества веществ, прореагировавших на электродах, прямо пропорциональны количеству прошедшего через раствор электричества:

m=KэQ=KэIt , (1)

где m - масса прореагировавшего на электроде вещества; Kэ – коэффициент пропорциональности; Q – количество прошедшего через границу электрод-раствор электричества; I – сила тока; t – время электролиза.

Если в уравнении (1) силу тока выразить в амперах (А), а t – в часах (ч), то m=Kэ при It=1А⋅ч.

Коэффициент пропорциональности Kэ называется **электрохимическим эквивалентом.**Он представляет собой количество вещества, выраженное в граммах, которое выделяется на электроде при прохождении 1А⋅ч электричества.

**Второй закон Фарадея.** При прохождении через различные электролиты одного и того же количества электричества массы различных веществ, прореагировавших (выделившихся) на электродах, пропорциональны химическим эквивалентам этих веществ или молярным массам эквивалентов (Мэкв):

m1: m2: m3= Мэкв1: Мэкв2: Мэкв3

**Химическим эквивалентом (Э)**какого-либо элемента называют отношение атомной массы этого элемента к его валентности, т.е. к числу электронов, участвующих в химических реакциях атома этого элемента с другими атомами.

Таким образом, второй закон Фарадея устанавливает зависимость количества прореагировавшего на электродах вещества при прохождении определенного количества электричества от природы данного вещества.

Поясним этот закон примером.

Из раствора CuCl2 при электролизе на аноде выделяется хлор, на катоде – медь, т.е.

катод: Cu2++2e-→Cu

анод: 2Cl-→ Cl2+2e-

Если электролиз проводить какое-то время и затем определить количество выделившихся на катоде меди и выделившегося на аноде хлора, то (если потери электродных продуктов отсутствовали) можно записать:



где и - количества выделившихся меди и хлора;

и  - химические эквиваленты меди и хлора.

В общем случае:

 (2)

На основании многочисленных экспериментов было установлено, что если через раствор пропущено количество электричества F, называемое **числом Фарадея (или фарадеем)** и равное 96484 Кл (кулон) или 26,8 А⋅ч, то количество выделившегося вещества равно его химическому эквиваленту, т.е. учитывая (1), получим:

m=Э=КэF (3)

откуда

Кэ= Э/ F (4)

Уравнения (4) устанавливает связь между электрохимическим и химическим эквивалентами. Для вычисления Кэ по уравнению (4) значение числа Фарадея нужно подставлять в А⋅ч.

**Побочные процессы при электролизе.**

При практическом осуществлении электролиза часто наблюдаются кажущиеся отклонения от законов Фарадея. Приведем несколько примеров.

При электролизе раствора CuSO4 на катоде выделяется медь. Если через раствор пропущен 1 А⋅ч электричества, то согласно законам Фарадея на катоде должен выделиться электрохимический эквивалент меди – 2,3729 г. Однако в ряде случаев, в частности при использовании высоких плотностей тока, параллельно с основной реакцией Cu2++2e-→Cu идет побочная реакция Н++e-→1/2Н2, на которую расходуется часть пропущенного тока, в результате чего количество меди, выделившейся на катоде, в расчете на весь пропущенный ток, будет меньше, чем 2,3729 г, но будет точно соответствовать количеству электричества, пошедшему на восстановление меди (конечно, если разряд водорода является единственной побочной реакцией).

Кроме указанного случая – протекания наряду с основным побочного электродного процесса, кажущиеся отклонения от законов Фарадея могут иметь место также вследствие растворения части выделившихся на электродах продуктов, окисления продуктов на электродах и т.д.

На практике важно осуществлять процессы таким образом, чтобы образование целевого продукта было максимальным, т.е. чтобы кажущиеся отклонения от законов Фарадея было возможно меньше.

**Доля количества электричества, использованного для получения целевого продукта, характеризуется выходом по току, представляющим собой отношение количества продукта, фактически образовавшегося при электролизе, к количеству, которое должно бы образоваться в соответствии с законами Фарадея.** В технических установках выход по току всегда меньше единицы. При тщательных лабораторных измерениях, исключающих протекание побочных процессов, выход по току равен единице.

**Кинетика электрохимических процессов**

**Скорость электрохимической реакции.**

Электрохимическая реакция является разновидностью гетерогенной реакции, так как протекает на границе двух фаз металл – раствор электролита и подчиняется законам химической кинетики. Но особенностью электрохимической реакции является то, что она проводится в электролитической ячейке или в электрохимической системе. Сама электрохимическая система может быть двух видов: работающая по принципу электролизера (электролизная ванна) или как источник тока (гальванический элемент, топливный элемент). Независимо от типа электрохимической системы, на катоде идут процессы катодного восстановления, а на аноде – процессы анодного окисления. Оба процесса строго сбалансированы и соблюдается принцип электронейтральности. Но знаки катода и анода будут разными. В процессе **электролиза** электрод, присоединенный к **положительному полюсу** источника тока, называется **анодом**, а **к отрицательному полюсу – катодом***.*

В **гальваническом**элементе: **положительный**полюс – **катод**, а **отрицательный**полюс – **анод**.

Обычно скорость электрохимической реакции на электроде характеризуется силой пропускаемого через электрод тока, отнесенного к единичной поверхности электрода, т.е. плотностью тока:

 (1)

где i – плотность тока, А/см2 (или А/дм2, А/м2);

J – сила тока, в амперах;

S – поверхность раздела электрод-раствор, см2, дм2, м2.

На основе закона Фарадея можно показать, что скорость электрохимической реакции определяется силой тока, или, более правильно, плотностью тока. Для этого запишем, что

Q=nFm (2)

где Q – количество пропущенного электричества;

m – масса вещества;

n – число электронов;

F=96485 Кл⋅моль-1 – постоянная Фарадея.

## Разделим обе части уравнения (2) на S и возьмем производную по времени (при S=const).

 (3)

По определению ;  - скорость гетерогенной реакции, то из соотношения (3) получим:

i=nFw (4)

Из уравнения (4) следует, что плотность тока в электродных реакциях служит **мерой скорости**, протекающих на них процессов.

Уравнение (4) является общим уравнением электрохимической кинетики, но в каждом конкретном случае, в зависимости от природы лимитирующей стадии, оно имеет определенную разновидность.

Любой электрохимический процесс состоит из нескольких стадий:

а) диффузия частиц к поверхности электрода:

б) собственно сама электрохимическая реакция:

в) отвод продуктов реакции с поверхности электрода в объем раствора.

Кроме этих стадий могут быть и другие: сопутствующие или параллельные основной электрохимической реакции, либо последующие и т.д.

Каждая из них может быть лимитирующей и влиять на общую скорость электродного процесса. Если лимитирующей является стадия массопереноса: а) и в) стадии, то электрохимическая реакция протекает в диффузионном режиме, а если сама электрохимическая реакция – то ей соответствует кинетический режим.

Для кинетического анализа электрохимической реакции при диффузионном режиме используют уравнение Фика:

 (5)

где D – коэффициент диффузии;

 - изменение концентрации потенциалопределяющих частиц.

При кинетическом режиме протекания электрохимической реакции скорость зависит от соотношения констант скоростей. Рассмотрим простейший случай, когда площадь электрода постоянная, т.е. S=1. Пусть на электроде протекает только одна реакция:



Тогда скорость прямой реакции , а скорость обратной реакции .

С другой стороны, используя уравнение (4) можно записать:

; 

Общая скорость обратимой электродной реакции

 (6)

или

  (7)

 и  - константы скорости электрохимической реакции, которые зависят от энергии активации прямой и обратной реакций. В общем виде:

 (8)

 (9)

где α, β - числа переноса электрона в катодном и анодном направлениях соответственно;

ΔYк, ΔYа – изменение значения (поляризация) электродного потенциала соответственно катодного и анодного процессов.

С учетом уравнений (8) и (9) можно переписать уравнение (7):

 (10)

Уравнение (10) – уравнение разряда ионизации для катодного процесса, а для анодного процесса:

 (11)

Из уравнений (10) и (11) на основании уравнения (6) можно записать:

 (12)

 (13)

Величина , где i0 – ток обмена.

При **равновесном потенциале** на электроде устанавливается динамическое равновесие и через электроды протекают два противоположных тока (катодный и анодный) одинаковой величины. Этот ток называют током обмена .

Ток обмена это количество электричества, участвующего в электродной реакции в **единицу времени**при **равновесном потенциале**.

С учетом тока обмена скорость электрохимической реакции при кинетическом режиме записывается в общем виде:

 (14)

 (15)