

Теоретическая электрохимия

***Ковязина Людмила Иосифовна,
доцент кафедры ТЭП ВятГУ,
Киров, 2012***

Выход по току

Универсальность законов Фарадея состоит в том, что если на электроде одновременно протекает несколько реакций, суммарное число прореагировавших эквивалентов различных веществ соответствует числу Фарадеев пропущенного электричества.

Например, при электролизе водных растворов солей никеля осаждение металла сопровождается выделением водорода:



При прохождении $1F$ электричества сумма выделившихся эквивалентов никеля и водорода равна 1.

При этом распределение количества электричества между реакциями зависит от условий электролиза (состава электролита, плотности тока, температуры).

Доля количества электричества, пошедшая на данную реакцию, называется **выходом по току (ВТ)**. Выход по току выражается в долях единицы или в процентах.
$$BT = \frac{q_i}{Q} \cdot 100\% \quad (6)$$

где q_i – количество электричества, пошедшее на данную реакцию;

Q – общее количество прошедшего электричества.

Поскольку прохождение количества электричества вызывает превращение эквивалентного количества вещества, то выход по току можно определить как отношение массы вещества, практически прореагировавшего на электроде (Δm_{np}) к массе вещества, которая должна была вступить в электрохимическую реакцию теоретически ($\Delta m_{теор}$) при прохождении того же количества электричества.

$$BT = \frac{\Delta m_{np}}{\Delta m_{теор}} \cdot 100\% \quad (7)$$

Зная BT, можно рассчитать массу вещества, которая выделится при электролизе:

$$\Delta m = K_{э} \cdot I \cdot t \cdot BT \quad (8)$$

Поскольку масса выделившегося на электроде металла (при нанесении гальванопокрытий) может быть рассчитана по формуле:

$$\Delta m = S \cdot \rho \cdot \delta \quad (9)$$

где: S – площадь электрода;

δ – толщина покрытия;

ρ – плотность металла,

то выражение: $S \delta \rho = K_9 I t BT$ (10)

позволяет рассчитать любую из входящих в него величин, если известны остальные.

Зная BT , можно определить парциальную плотность тока, то есть плотность тока каждой из реакции, протекающих на электроде:

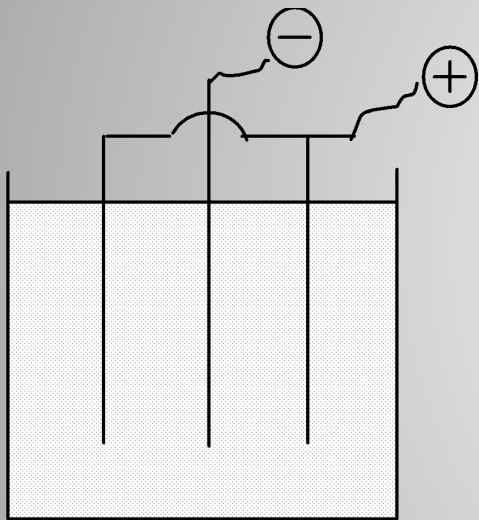
$$i_n = i \cdot BT \quad (11)$$

Кулонометры

- ***Кулонометры*** - электрохимические системы, применяемые для определения количества электричества.
- ***Количество электричества (Q)*** можно рассчитать по количеству полученного вещества, если на электроде протекает одна реакция. Следовательно, в качестве кулонометров используют такие электролизеры, в которых выход по току равен 1 (100%).

Известны три типа кулонометров: весовые, объемные и титрационные.

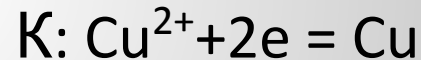
Весовые кулонометры – медный и серебряный. Медный кулонометр широко применяется в лабораторной практике, представляет собой стеклянный сосуд, в который опущен медный катод и два медных анода.



Электролитом служит подкисленный раствор сульфата меди :

125 г/л $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; 50 г/л H_2SO_4 ;
50 мл/л этилового спирта.

Реакции на электродах:

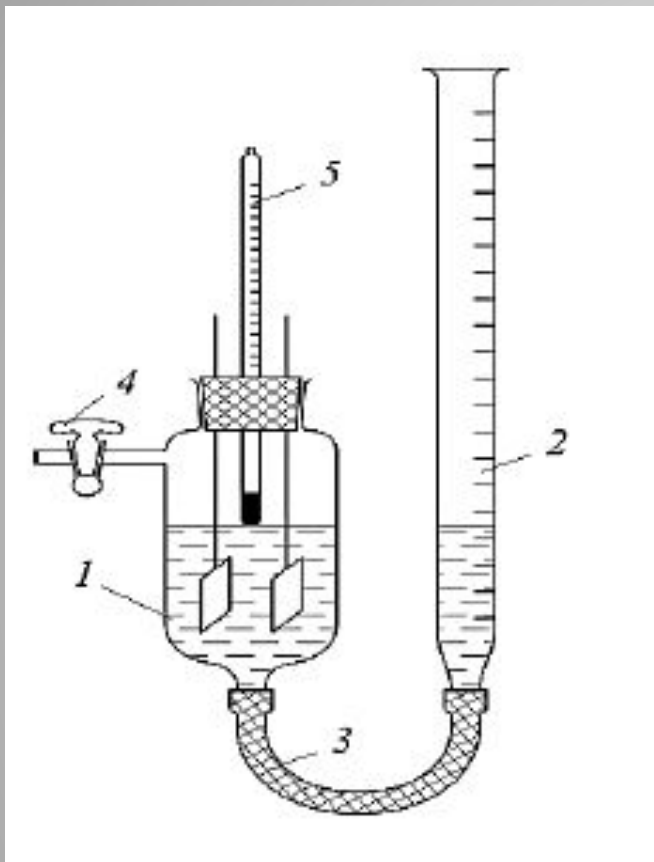


Количество меди, выделившейся на катоде, определяется взвешиванием.

Точность – 0,1%.

Размеры катода выбираются таким образом, чтобы катодная плотность тока была в пределах от 0,002 до 0,02 А/см².

Объемный газовый кулонометр

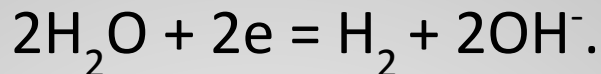


Газовый кулонометр представляет собой сосуд для электролиза воды в растворе щелочи.

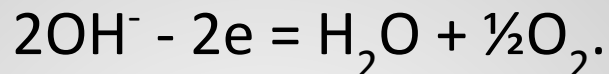
В качестве электролита используется 15 – 20 % -й раствор NaOH с никелевыми электродами.

- 1 – сосуд для электролиза воды;
- 2 – бюретка;
- 3 – соединительная трубка;
- 4 – вентиль;
- 5 – термометр.

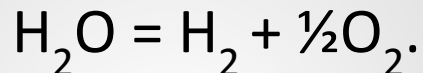
При электролизе водного раствора щелочи на катоде разряжаются молекулы воды:



На аноде окисляются ионы гидроксила:



Суммарная реакция на электродах:



Общее количество разложенного электролита определяют измерением объема получающегося гремучего газа.

Точность газовых кулонометров невысока (0,5 – 1 %).

Рабочая плотность тока 30 – 100 мА/см².

Измеренный объем гремучего газа

$$V = (2V_{\text{H}_2} + 1V_{\text{O}_2})$$

приводят к нормальным условиям (V_0), пользуясь уравнением состояния идеального газа:

$$P_0 V_0 / T_0 = PV/T \quad (12)$$

Объем водорода:

$$V_{\text{H}_2} = \frac{2}{3} V_0 \quad (13)$$

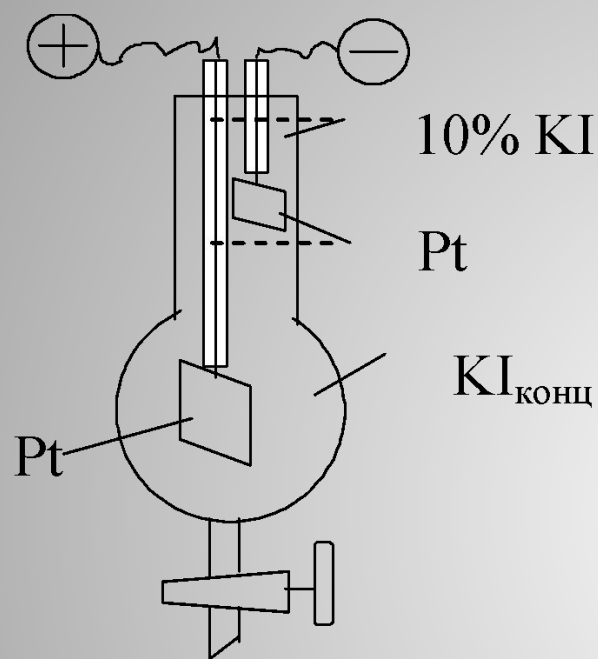
Число молей водорода находят, зная, что 1 моль любого газа при нормальных условиях занимает объем 22,4 л = 0,0224 м³.

$$n = \frac{2}{3} V_0 / 0,0224. \quad (14)$$

В соответствии с уравнением катодной реакции для получения 1 моль водорода надо 2 Фарадея электричества. Тогда количество электричества, прошедшего через газовый кулонометр:

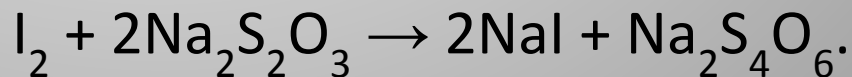
$$Q = 2 n F \quad (15)$$

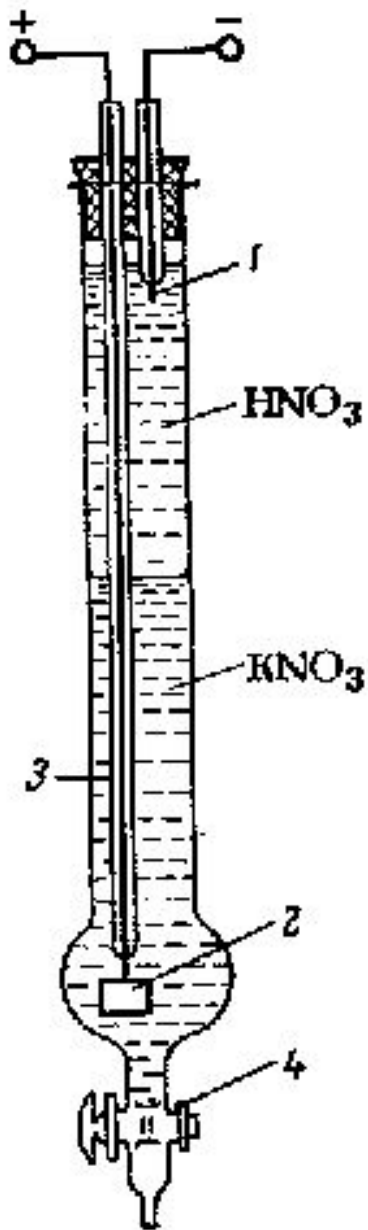
Титрационные кулометры – йодный и Кистяковского.



Титрационный
йодный кулометр

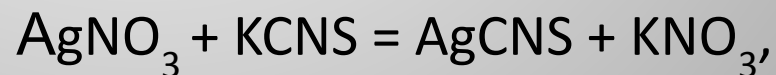
В **йодном кулометре** катод и анод – платиновые или платино-иридиевые, плотность анодного тока – 10 мА/см^2 . Анолитом служит концентрированный раствор йодистого калия, католитом – 10 %-й раствор йодистого калия. При пропускании тока на аноде выделяется йод, который затем титруется тиосульфатом в присутствии крахмала:





Кулонометр Кистяковского представляет собой стеклянный сосуд, снабженный в нижней части краном 4. Анодом служит серебряная проволочка 2, впаянная в стеклянную трубку с ртутью 3 (для контакта). Сосуд наполняют на $\frac{3}{4}$ высоты 15 – 20 %-м раствором KNO_3 , на который сверху осторожно наливают 0,5 н раствор HNO_3 . В этот раствор погружают платиново-иридиевый катод 1.

При пропускании тока растворяется серебро, которое после окончания опыта определяют в растворе титрованием роданистым калием:



или другим способом.

Точность титрационных кулометров достигает 0,001%

Практическое значение законов Фарадея

- 1. Расчет толщины покрытия и времени его нанесения**

$$\Delta m = K_9 I t \text{ ВТ} \qquad \Delta m = S \delta \rho$$

$$S \delta \rho = K_9 I t \text{ ВТ}$$

- 2. Определение выхода по току**
- 3. Методы анализа, основанные на законах Фарадея**

а) Электроанализ

При электроанализе проводят электролиз до полного или практически полного выделения данного вещества на электроде и определяют массу осадка.

б) Кулонометрический анализ

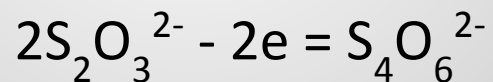
Кулонометрический метод анализа позволяет по числу кулонов, израсходованных при электродной реакции, определить количество вещества.

Кулонометрические методы делятся на **прямые** и **косвенные**.

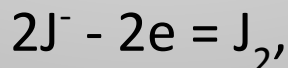
Прямые методы те, при которых исследуемое вещество непосредственно реагирует на электроде: окисляется или восстанавливается.

Косвенная кулонометрия или **кулонометрия с генерацией титрующего компонента** – такая кулонометрия, при которой на электроде образуется (т.е. генерируется) то вещество, которое затем окисляет или восстанавливает исследуемый компонент.

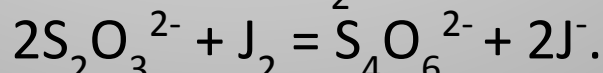
Например, непосредственное электрохимическое окисление тиосульфата идет с невысоким выходом по току.



Если в исследуемый раствор тиосульфата добавить раствор йодистого калия, а затем провести электролиз при постоянном потенциале, то первичной прямой реакцией будет



а затем



Ток и плотность тока как характеристики скорости электрохимической реакции

Скорость электрохимических реакций как и скорость химических реакций определяется изменением количества вещества в единицу времени.

$$V = \pm \frac{d\Delta m}{dt}$$

По
Фарадея закону

$$\Delta m = K_{\text{Э}} It$$

$$d\Delta m = K_{\text{Э}} Idt$$

$$V = \pm \frac{K_{\text{Э}} Idt}{dt} = \pm K_{\text{Э}} I$$

Скорость электрохимического процесса пропорциональна току. Так как электрохимическая реакция протекает на границе проводник первого рода – проводник второго рода, то при сравнении скоростей двух электрохимических реакций надо брать одинаковые площади электродов, т.е. проводить сравнение плотностей тока. **Таким образом, мера скорости электрохимической реакции - плотность тока.**